

## TRAITE L COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

## NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

United States Patent and Trademark  
Office  
(Box PCT)  
Crystal Plaza 2  
Washington, DC 20231  
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

en sa qualité d'office élu

Date d'expédition (jour/mois/année) 04 mai 1999 (04.05.99)	
Demande internationale no PCT/FR98/01862	Référence du dossier du déposant ou du mandataire BET 98/0571
Date du dépôt international (jour/mois/année) 27 août 1998 (27.08.98)	Date de priorité (jour/mois/année) 27 août 1997 (27.08.97)
Déposant BERNARD, Jean-Marie etc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:



dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

09 mars 1999 (09.03.99)



dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection



a été faite



n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI  
34, chemin des Colombettes  
1211 Genève 20, Suisse

Fonctionnaire autorisé

Sean Taylor

no de télécopieur: (41-22) 740.14.35

no de téléphone: (41-22) 338.83.38

107  
**Translation**

PATENT COOPERATION TREATY

# PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference BET 98/0571	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FR98/01862	International filing date (day/month/year) 27 August 1998 (27.08.98)	Priority date (day/month/year) 27 August 1997 (27.08.97)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08G 18/70		
Applicant RHODIA CHIMIE		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 7 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 11 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☒ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 09 March 1999 (09.03.99)	Date of completion of this report 14 December 1999 (14.12.1999)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR98/01862

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

☐ the international application as originally filed.

☒ the description, pages 1-46, as originally filed,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

☒ the claims, Nos. 48-57, as originally filed,  
Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
Nos. 1-45, filed with the letter of 10 November 1999 (10.11.1999),  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

☒ the drawings, sheets/fig 1/2, 2/2, as originally filed,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages \_\_\_\_\_

☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_

☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☒ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

**I. Basis of the report**

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

3.

1.1) The subject matter of Claim 46 submitted with the letter of 10 November 1999 does not meet the requirements of PCT Article 34(2)(b) for the following reasons:

1.1.1) There is no support in the application as filed for the feature according to which an anionic surfactant comprising a polyethylene glycol or polypropylene glycol chain fragment can be linked to polyisocyanate.

1.1.2) No basis for the "disclaimer" (i.e. the statement according to which the surfactant having an anionic function and a polyethylene glycol or polypropylene glycol chain fragment of at least one ethylenyloxyl or propylenyloxyl unit has no sulphate groups when the diameter of the particles is less than 5 microns) introduced by the applicants can be found in either document D3 or in the application as filed.

1.2) Since Claims 47 to 61 are dependent on Claim 46, they do not meet the requirements of PCT Article 34(2)(b).

1.3) Consequently, the present report is based on Claims 1 to 45 and Claims 48 to 57 as originally filed.

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR 98/01862

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	6-13, 16-20, 22-28, 34, 39-40, 42-45	YES
	Claims	1-5, 14-15, 21, 29-33, 35-38, 41, 48-57	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	6-13, 16-20, 22-28, 34, 39-40, 42-45	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-45, 48-57	YES
	Claims		NO

**2. Citations and explanations****2.1) Reference is made to the following documents:**

D1 = WO-A-97/12924

D2 = EP-A-566953

D3 = WO-A-94/22935

D4 = EP-A-524511

D5 = FR-A-2481293

2.2) It should be noted that Claims 29 to 41 relate simply to the use of a surfactant during the production of aqueous emulsions of blocked polyisocyanates. It should also be noted that Claims 48 to 55 refer to a composition comprising a masked polyisocyanate emulsion and a surfactant.

2.3) D1 describes aqueous emulsions of blocked polyisocyanate comprising a surfactant. These compositions are also used in the production of coating compositions comprising polyol compounds (see D1, Examples 1, 2, 3, 4; page 4, line 1 to page 15, line 1; page 5, lines 2 to 5). D1 is therefore considered to anticipate the novelty of Claims 48 to 55 (PCT Article 33(2)).

2.4) D2 describes compositions comprising an aqueous

emulsion of a blocked polyisocyanate, a polyol and a surfactant. These compositions are used for producing coatings with a thickness of around 35 micrometers by heating to a temperature of approximately 165°C (see D2, Examples 1, 2, 6, 7 and 9). D2 is therefore considered to anticipate the novelty of Claims 48, 49, 51, 52, 54, 55, 56 and 57 (PCT Article 33(2)).

2.5) D3 describes the use of anionic surfactants in the production of aqueous emulsions of blocked polyisocyanates and the compositions containing these aqueous emulsions (see D3, page 2, line 9 to page 5, line 19; page 6, lines 1 to 16; page 9, lines 25 to 34; Examples 1 to 7). D3 is therefore considered to anticipate the novelty of Claims 29, 31 to 33, 35 to 38, 41, 48, 49, 50, 51, and 53 to 55 (PCT Article 33(2)).

2.6) D5 describes the use of anionic surfactants with polyether chains (ethylene oxide) in the production of aqueous emulsions of masked polyisocyanates and coating compositions containing the emulsions obtained (see D5, Claims 1 to 8; Examples 1, 2 and 6, Example 7; page 5, lines 3 to 34). D5 is therefore considered to anticipate the novelty of Claims 29 to 32, 35 to 38, 41, 48 to 51, 54 and 55 (PCT Article 33(2)).

2.7) D4 describes a method of preparing aqueous emulsions of masked polyisocyanates comprising the addition of a polyisocyanate composition in an aqueous dispersion of a blocking agent (oxime) (see Example 3). In view of the preparation of the used polyisocyanate composition (polyisocyanate/monofunctional compound ratio; see Example 1 of D4) in Example 3, this composition in fact appears to contain the reaction product of

polyisocyanate (MDI) with a monofunctional polyether (introduction of hydrophilic groups in the polyisocyanate) **and** the polyisocyanate (MDI) that has not reacted. The reaction product of polyisocyanate with polyether enhances the dispersion of the polyisocyanate in the aqueous phase. D4 also describes coating compositions comprising these emulsions and a polyol (see D4, page 5, lines 41 to 58; Claim 9). D4 is therefore considered to anticipate the novelty of Claims 1 to 5, 14, 15, 21, 48, 49 and 51 (PCT Article 33(2)).

D4 also teaches the possibility of using reactants with anionic groups for modifying the polyisocyanates and making them dispersible in water. It is also possible to use external emulsifiers (see page 3, line 19 to page 4, line 27; page 4, lines 21 and 22).

2.8) The subject matter of Claims 6 to 13, 16 to 20, 22 to 28, 34, 39 and 40, and 42 to 45 is considered to be novel over D1 to D5. It is currently unclear what technical problem is solved in an unexpected manner by the subject matter of these claims in relation to the prior art. An inventive step cannot therefore be recognized for the subject matter of these claims (PCT Article 33(3)).

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR98/01862

## VI. Certain documents cited

### 1. Certain published documents (Rule 70.10)

Application No.  
Patent No.

Publication date  
(day/month/year)

Filing date  
(day/month/year)

Priority date (valid claim)  
(day/month/year)

See Supplemental Box

### 2. Non-written disclosures (Rule 70.9)

Kind of non-written disclosure

Date of non-written disclosure  
(day/month/year)

Date of written disclosure  
referring to non-written disclosure  
(day/month/year)



**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

International application No.  
PCT/FR 98/01862

**Supplemental Box**

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: VI

Document WO-A-97/31960 describes emulsions of blocked polyisocyanates comprising a surfactant and the use of compositions containing them for the production of coatings.

## VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

4.1) Claims 28 and 33 are unclear, insofar as the counter-cation is not indicated (PCT Article 6).

4.2) It is unclear where the support for Claims 2, 13, 35, 41 and 50 may be found in the description (PCT Article 6).

4.3) The indication of preferred features in the claims has absolutely no limiting effect. These features are therefore superfluous and must be deleted from the claims where they appear in order to make the claims concise (PCT Article 6).

4.4) According to the description, it appears that the surfactant can in fact react with the polyisocyanate. In this case, no distinction can be made between the masking agent and the surfactant. This makes Claims 1 to 41 unclear. It therefore appears necessary to define "the masking agent" **and** the surfactant in structural terms (PCT Article 6).

4.5) In Claim 10, it is unclear how the emulsion **mass** of the particles can be determined (PCT Article 6).

4.6) The indication of the parameter  $d_{80}$  without an indication of the method according to which this parameter must be determined makes the claims where this parameter appears unclear (PCT Article 6).

4.7) The phrase "apart from lactames" in Claim 5 makes this claim unclear (PCT Article 6).

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.  
PCT/FR 98/01862

## VIII. Certain observations on the international application

4.8) As indicated by the applicants in the description, the compositions obtained exhibit non-Newtonian behaviour. The indication of viscosity values for these compositions, without any indication of how they have been measured (for example shearing) is completely devoid of meaning. This makes Claim 49 unclear (PCT Article 6).



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>C08G 18/70, 18/80</b>	<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 99/10402</b>
		(43) Date de publication internationale: 4 mars 1999 (04.03.99)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/01862

(22) Date de dépôt international: 27 août 1998 (27.08.98)

## (30) Données relatives à la priorité:

97/10716	27 août 1997 (27.08.97)	FR
97/10717	27 août 1997 (27.08.97)	FR
97/14059	7 novembre 1997 (07.11.97)	FR

(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BERNARD, Jean-Marie [FR/FR]; Route du Large, Saint-Laurent d'Agny, F-69440 Mornant (FR). CORBET, Jean-Pierre [FR/FR]; 7, impasse des Pêcheries, F-78230 Le Pecq (FR). NABAVI, Minou [FR/FR]; 6, place Denfert Rochereau, F-75014 Paris (FR). GALY-JAMMOU, Philippe [FR/FR]; 15, rue des Archers, F-69002 Lyon (FR). REVELANT, Denis [FR/FR]; 4, rue Bossuet, F-69740 Genas (FR).

(74) Mandataire: LE GUEN, Gérard; Cabinet Lavoix, 2, place d'Estienne d'Orves, F-75441 Paris Cedex 09 (FR).

(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: METHOD FOR MASKING POLYISOCYANATES IN EMULSION

(54) Titre: PROCEDE DE MASQUAGE EN EMULSION DE POLYISOCYANATES

## (57) Abstract

The invention concerns a method for synthesis in emulsion of masked (poly)isocyanates comprising the following successive steps: a) contacting an isocyanate composition having free isocyanate functions with, at least a masking agent A in the presence of a surfactant B and an aqueous phase, said composition being gradually added on a heel solution comprising at least part of the aqueous phase and at least part of the masking agent; and optionally b) subjecting the resulting mixture to a shearing (shear rate) higher than 1 000 s<sup>-1</sup>, preferably higher than 20 000 s<sup>-1</sup> and less than 1 000 000 s<sup>-1</sup>, preferably less than 200 000 s<sup>-1</sup>; and c) repeat step b), optionally after repeating step a) until a stable emulsion is obtained whereof the particles have a Sauter diameter greater than 0.1 µm, preferably 0.2 µm and less than 5 µm, preferably less than 2 µm and dispersion width less than 5 µm.

## (57) Abrégé

Cette invention concerne un procédé de synthèse en émulsion de (poly)isocyanates masqués comprenant les étapes consistant successivement à: (a) mettre en contact une composition isocyanate présentant des fonctions isocyanates libres avec, au moins un agent masquant A en présence d'un tensioactif B et d'une phase aqueuse, ladite composition isocyanate étant ajoutée progressivement sur un pied comportant au moins une partie de la phase aqueuse et au moins une partie de l'agent de masquage; et éventuellement, (b) soumettre le mélange obtenu à un cisaillement (gradient de vitesse) supérieur à 1 000 s<sup>-1</sup>, de préférence supérieur à 20 000 s<sup>-1</sup> et inférieur à 1 000 000 s<sup>-1</sup>, de préférence inférieur à 200 000 s<sup>-1</sup>, et (c) répéter l'étape (b), éventuellement après avoir répété l'étape (a) jusqu'à obtention d'une émulsion stable dont les particules présentant un diamètre de Sauter supérieur à 0,1 µm, de préférence 0,2 µm et inférieur à 5 µm, de préférence inférieur à 2 µm et une largeur de dispersion inférieure à 5 µm.

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

2/PRTS

WO 99/10402

PCT/FR98/01862

PROCEDE DE MASQUAGE EN EMULSION DE POLYISOCYANATES

La présente invention a pour objet un procédé de synthèse en émulsion de (poly)isocyanates masqués, les émulsions ainsi obtenues, leur utilisation en vue de faire des compositions utiles pour le revêtement de surface et les revêtements ainsi obtenus.

5

Pour mieux comprendre l'invention, il a paru opportun de faire les rappels suivants.

Dans la présente description, les caractéristiques de granulométrie font souvent référence à des notations du type  $d_n$  où  $n$  est un nombre de 1 à 99. Cette notation est bien connue dans de nombreux domaines techniques, mais est un peu plus rare en chimie, aussi peut-il être utile d'en rappeler la signification. Cette notation représente la taille de particule telle que  $n\%$  (en poids, ou plus exactement en masse), des particules soit inférieur ou égal à ladite taille.

15

Dans la suite de la description, on utilisera l'indice de polydispersité, lequel est défini comme

$$I = (d_{90} - d_{10}) / d_{50}$$

20

Dans l'activité des peintures et des vernis, on utilise largement les diisocyanates notamment les alcoylènes diisocyanates (notamment ceux vendus sous la marque Tolonate®) et leurs dérivés de type biuret ou leurs trimères.

Toutefois, parmi les problèmes qui restent à ce jour incomplètement résolus, l'un des plus lancinants reste l'utilisation de solvant organique, dont la présence est réputée toxique et néfaste pour l'environnement.

25

Le plus souvent, pour obtenir des films de peintures ou de vernis en évitant ou en réduisant l'usage de solvant(s), on réalise la dispersion de deux principaux composants, une émulsion contenant l'isocyanate qui peut être masqué et une dispersion de polyol.

30

Le mélange des dispersions pouvant également contenir des pigments et des charges est alors déposé sur un support sous forme d'un film à l'aide des techniques classiques de mise en oeuvre des peintures industrielles. Lorsque la préparation contient des isocyanates masqués (on utilise parfois le vocable de bloqués), l'ensemble film plus support est cuit à une température suffisante pour assurer la libération des fonctions isocyanates et la condensation

de celles-ci avec des groupements à hydrogène réactif, le plus souvent les hydroxyles des particules de polyol.

L'utilisation de solvants organiques est de plus en plus souvent critiquée par les autorités en charge de la sécurité du travail, car ces solvants, ou du moins certains d'entre eux, sont réputés toxiques ou chronotoxiques. C'est la raison pour laquelle on essaye de développer de plus en plus des techniques qui réduisent l'usage des solvants, voire se substituent aux techniques en milieu solvant pour pallier les inconvénients afférents aux solvants.

Une des solutions les plus souvent utilisées réside dans l'utilisation d'émulsions ou de dispersions dans l'eau. En raison de la réactivité de l'eau avec les isocyanates, cette solution est surtout utilisée pour les isocyanates masqués.

Jusqu'à ce jour, la préparation des émulsions ou de dispersions était à la fois longue et dispendieuse. Elle mettait souvent en jeu une grande quantité de solvants, ce qui revient à déplacer l'usage de solvants et non à le réduire.

La mise en émulsion est elle-même souvent difficile et a conduit à mettre au point des techniques spécifiques pour obtenir des émulsions physiquement stables (voir notamment la demande de brevet PCT N° PCT/FR94/00353 publiée sous le N° WO 94/22935).

Dans la demande de brevet européenne n° 524.511, il est décrit une technique qui consiste à mettre en émulsion l'isocyanate et de mener la réaction de masquage [par le produit désigné par l'acronyme anglo-saxon "MEKO" (Méthyléthylcétoxime ou plus exactement butanoxime-2)] sur l'émulsion ainsi formée.

Dans cette demande, il est indiqué que l'oxime est plus réactive que l'eau vis-à-vis des fonctions isocyanates. Cette assertion constitue un enseignement ambigu et très incomplet, car les études de la Demanderesse ont montré que la réaction avec l'eau était thermodynamiquement au moins aussi favorable (et probablement beaucoup plus), que le frein était d'ordre cinétique et qu'un grand nombre de conditions usuelles conduisait à un fort dégagement gazeux (bioxyde de carbone, ou gaz carbonique).

Ainsi parmi les paramètres conduisant, ou concourant, à un risque élevé de réaction parasite avec l'eau, on peut citer une faible teneur en eau, une température supérieure à l'ambiante, la présence d'agent tensioactif ionique, une agitation à fort cisaillement, c'est-à-dire renouvelant la surface des particules de l'émulsion.

Le résultat obtenu non seulement n'est pas entièrement convaincant, le rendement en masquage effectif n'est en général que de l'ordre de 90 % (soit donc une perte de 10 % de fonction isocyanate), mais encore, il est acquis au prix d'inconvénients importants, à savoir une cinétique lente, la mise en oeuvre d'un agent tensioactif en quantité énorme (50 % en masse), lequel tensioactif est à la fois nonionique et greffé.

En outre, il convient de signaler que la réactivité des isocyanates aromatiques (c'est-à-dire dont la fonction isocyanate est directement greffée sur un noyau aromatique) diffère assez sensiblement de celle des isocyanates aliphatiques.

C'est pourquoi un des buts de la présente invention est de fournir un procédé qui permette de réaliser en une étape le masquage des fonctions isocyanates et la mise en émulsion aqueuse du ou des produits obtenus.

Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé du type précédent qui n'utilise que peu ou pas de solvant.

Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé du type précédent qui utilise des agents tensioactifs en proportion relativement faible, avantageusement au plus environ 20 %, de préférence au plus environ 15 %, plus préférentiellement au plus environ 10 %, de manière plus préférée au plus environ 8 % en masse par rapport à la masse de la composition isocyanate.

Un autre but de la présente invention est de fournir une composition susceptible d'être obtenue par un procédé du type précédent, composition dont la teneur en solvant soit inférieure à 1/5, avantageusement à 1/10, en masse de ladite composition.

Un autre but de la présente invention est de fournir une émulsion susceptible d'être obtenue par un procédé du type précédent qui présente une teneur en eau (c'est-à-dire eau plus agents tensioactifs non greffés) exprimée en



masse d'eau plus 60 %, avantageusement au plus 50 % ; de préférence au plus 40 %.

Un autre but de la présente invention est de fournir une émulsion du type précédent qui ne perturbe pas les opérations ultérieures préalables au revêtement.

Ces buts et d'autres qui apparaîtront par la suite sont atteints au moyen d'un procédé comportant l'étape consistant à :

a) mettre en contact une composition isocyanate présentant des fonctions isocyanates libres avec, au moins un agent masquant A en présence d'un tensioactif B et d'une phase aqueuse, ladite composition isocyanate étant ajoutée progressivement sur un pied comportant au moins une partie de la phase aqueuse et au moins une partie de l'agent de masquage.

De manière préférée, le procédé comporte également mais non nécessairement les étapes suivantes :

b) soumettre le mélange obtenu en a) à un cisaillement (gradient de vitesse) supérieur à  $1\,000\text{ s}^{-1}$ , de préférence supérieur à  $20\,000\text{ s}^{-1}$  et inférieur à  $1\,000\,000\text{ s}^{-1}$ , de préférence inférieur à  $200\,000\text{ s}^{-1}$ , et

c) répéter l'étape b), éventuellement après avoir répété l'étape a) jusqu'à obtention d'une émulsion stable dont les particules présentent un diamètre de Sauter supérieur à  $0,1\text{ }\mu\text{m}$ , de préférence  $0,2\text{ }\mu\text{m}$  et inférieur à  $5\text{ }\mu\text{m}$ , de préférence inférieur à  $2\text{ }\mu\text{m}$  et une largeur de dispersion (L) inférieure à  $5\text{ }\mu\text{m}$ .

Le diamètre de Sauter est défini comme étant la taille telle que  $\sum n_i d_i^3 / \sum n_i d_i^2$  des particules soient inférieurs ou égaux à ladite taille,  $n_i$  étant le nombre de particules et  $d_i$  étant le diamètre correspondant.

La largeur de dispersion (L) est définie par :

$L = d_{90} - d_{10}$ ,  $d_{90}$  et  $d_{10}$  étant respectivement les tailles telles que 90 % et 10 % des particules soient inférieures ou égales à ces tailles.

L'agent tensioactif peut être ajouté dans la phase aqueuse ou dans la composition polyisocyanate, conformément à l'invention. On préfère toutefois ajouter l'agent tensioactif dans la composition polyisocyanate, plutôt que dans la phase aqueuse de façon à éviter la formation de mousse.

Si toutefois, l'agent tensioactif est ajouté à la phase aqueuse, on choisira celui-ci de manière à éviter ou du moins à minimiser la formation de mousse.

Ledit agent tensioactif est un agent pur ou un mélange d'agents.

5 De façon préférée mais non exclusive, on utilise un agent tensioactif formant un mélange auto-émulsionnable.

On préfère également que l'agent tensio-actif ne soit pas lié chimiquement à l'isocyanate, les propriétés d'application des compositions finales étant alors meilleures.

10 La composition polyisocyanate peut comporter divers groupements porteurs de fonction(s) isocyanate(s) et ses composants seront définis plus en détail ultérieurement.

Ainsi, au cours de l'étude qui a mené à la présente invention, il a été montré que de façon surprenante il était possible de faire, en une seule  
15 opération :

- la réaction de masquage des fonctions isocyanates d'un isocyanate ou d'un polyisocyanate, ou d'un mélange d'isocyanates et/ou de polyisocyanates avec un ou plusieurs groupes protecteurs, en milieu aqueux ;
- et la mise en émulsion de la composition formée au cours du  
20 procédé en présence d'un tensioactif.

L'ordre des opérations ci-dessus n'a pas été établi dans tous les cas avec certitude. Mais à la fin de cette double opération, on obtient une émulsion d'isocyanate(s) masqué(s), ayant une stabilité physique élevée, une granulométrie fine et une teneur en solides élevée, avantageusement supérieure  
25 à 50 %, en poids, par rapport au poids de l'émulsion.

Par stabilité physique, on entend que l'émulsion ne présente pas de séparation de phase pendant au moins 15 jours, avantageusement au mois un mois, de préférence au mois deux mois, à température ambiante.

Il est souhaitable que l'émulsion obtenue soit également  
30 chimiquement stable, ce qui signifie que moins de 10 % des fonctions isocyanates masquées présentent une réaction chimique vis à vis de l'eau après une durée de stockage d'au moins 15 jours, au moins un mois, de préférence au moins deux mois à température ambiante.

Ainsi, les opérations de mise en émulsion et de masquage sont menées conjointement et simultanément. Ceci est contraire à l'enseignement de la demande européenne n° 524.511, où l'addition de la composition isocyanate est brutale et où la formation de l'émulsion ne s'étage pas sur une période assez  
5 longue.

Pour obtenir de bons résultats, il convient d'introduire la composition isocyanate de manière à éviter une trop grande proportion de fonctions isocyanates vraies dans le mélange réactionnel. Cette limite varie avec les autres paramètres réactionnels. En particulier dans la phase isocyanate en  
10 recirculation, il est préférable que la teneur en fonctions isocyanates vraies soit au plus égale à 2 équivalents par kg (c'est-à-dire environ 8 % en masse de fonction isocyanate), avantageusement à environ 1 équivalent par kg (c'est-à-dire environ 4 % en masse), de préférence à 0,8.

On peut toutefois indiquer que quelles que soient les conditions, il est préférable de régler l'introduction de manière que le rapport entre les  
15 concentrations respectivement en isocyanate libre dans la phase isocyanate et en agent masquant exprimée en équivalent ou en mole par litre de phase aqueuse (hors agent masquant) soit inférieur à 1, avantageusement au plus égal à 0,5, de préférence à 0,2.

Cette façon de faire est particulièrement originale et inattendue quand on connaît la réactivité de la fonction isocyanate avec l'eau.  
20

Lorsque le procédé de l'invention comporte également une étape b), la quantité de composition isocyanate introduite dans la phase aqueuse par unité de temps dépend bien évidemment des capacités du dispositif à fort taux  
25 de cisaillement et du transfert de chaleur.

De manière générale, une faible valeur de débit assure une émulsification progressive et augmente indirectement le nombre de recirculation dans la zone de cisaillement.

Au cours de la phase c) du procédé selon l'invention, notamment  
30 au cours du régime en recirculation, on veillera de même à ce que la teneur en fonctions isocyanates vraies soit au plus égale à 5 à 6 % en masse, de préférence à 2 % en masse, par rapport au total des fonctions isocyanates (libres et masquées).

Selon le procédé de l'invention, on a déterminé que la réaction de masquage du polyisocyanate avait majoritairement lieu dans le dispositif de cisaillement. Ainsi, on estime qu'au moins environ 90 %, et plus avantageusement 95 % de la réaction se déroule sous l'effet du cisaillement élevé auquel est soumis le mélange.

De manière surprenante, on a constaté que le procédé pouvait être mis en œuvre sur une échelle industrielle sans que la réaction ne s'emballe du fait des points de surchauffe imputables au dispositif à fort cisaillement se conjuguant avec le caractère exothermique de la réaction.

Le procédé selon l'invention permet en outre d'obtenir des émulsions de polyisocyanates bloqués (ou masqués) par des groupes protecteurs de nature différente en faisant réagir de la même manière que décrit ci-dessus les polyisocyanates avec un mélange d'agents protecteurs.

Le procédé permet de faire des émulsions de mélanges de polyisocyanates de natures diverses dont les fonctions isocyanates peuvent être masquées par des groupes protecteurs identiques ou différents.

Ainsi, ladite composition présentant une fonction isocyanate peut-être un produit pur ou plus généralement un mélange de plusieurs constituants ; les constituants de ladite composition, sont d'une part une, ou plus généralement un mélange de molécules porteuses de fonctions isocyanates, certaines pouvant être masquées, et d'autre part optionnellement des adjuvants sensiblement inertes dans les conditions opératoires ; ce sont le plus souvent des solvants. En général, les molécules porteuses de fonctions isocyanates éventuellement partiellement masquées sont des oligomères de composés considérés comme des monomères à des degrés de polymérisation variable.

A titre indicatif, lorsque l'on est en face d'un mélange de molécules porteuses de fonctions isocyanates éventuellement partiellement masquées, ladite composition présentant des fonctions isocyanates libres comporte en moyenne plus de une et jusqu'à cinq fonctions isocyanates (masquées ou non) par molécule porteuse de fonction(s) isocyanate(s).

La dite composition présentant une fonction isocyanate comporte de préférence et en moyenne, 4/3 à 4 fonctions isocyanates (masquées ou non) par molécule porteuse de fonction(s) isocyanate(s).

Cependant, pour obtenir des bons réticulants on préfère réaliser des compositions selon la présente invention, présentant statistiquement plus de 2 fonctions isocyanates (masquées ou non).

5 Ainsi que cela a été déjà mentionné, ces molécules porteuses de fonctions isocyanates, et qui sont souvent principalement des oligomères (d'un poids moléculaire supérieur à 300, avantageusement supérieur à 500 et inférieur à 5 000, avantageusement inférieur à 2 000), peuvent déjà être globalement partiellement masquées et présenter ainsi une partie de leurs fonctions isocyanates masquées.

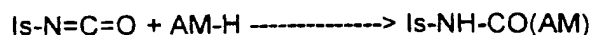
10 En général, le nombre moyen de fonction isocyanate libre par molécule porteuse varie de  $10^{-2}$  à 20, plus spécifiquement de 0,1 à 3. Mais elle présente surtout un intérêt économique pour des valeurs supérieures à 1, avantageusement au moins égal à 2.

15 Dans la suite de la présente description on détaillera un peu plus la structure des constituants préférés. Il est avantageux que ces caractéristiques soient remplies par les molécules porteuses de fonctions isocyanates masquées ou non d'au moins 1/3, avantageusement 1/2, de préférence 2/3 des fonctions isocyanates.

20 Il convient de rappeler qu'un agent masquant est un agent qui réagit avec les fonctions isocyanates à basse température et les libère suffisamment à haute température pour que le coréactif (en général, polyol ou polyamine) puisse se condenser sur la fonction isocyanate masquée.

25 De manière surprenante, alors que les produits ainsi obtenus sont labiles, il est possible de privilégier en présence d'une phase aqueuse la réaction de masquage. Cela est particulièrement surprenant pour les agents de masquage dont la température de libération est relativement faible. Ainsi a-t-on pu réaliser des masquages selon la présente invention pour des agents dont la température de libération (test à l'octanol sur une fonction isocyanate portée par un méthylène et en position non néopentylique [c'est-à-dire que l'atome de  
30 carbone portant le méthylène n'est pas tertiaire]) est comprise entre environ 80°C, avantageusement 110°C et environ 200°C. Les agents de masquage les plus intéressants sont ceux dont la température de libération est comprise entre 80°C, avantageusement 110°C et 160°C.

Ledit agent masquant A, qui peut être un mélange d'agents masquants, présente le plus souvent au moins un hydrogène mobile de manière que la réaction de masquage puisse s'écrire :



5

où AM-H représente l'agent masquant ;

où AM- représente le groupe masquant ;

où Is représente le porteur de la fonction isocyanate considérée.

10

Ledit agent masquant présente au moins une fonction portant un hydrogène mobile, ou plus exactement réactif, fonction pour laquelle on peut définir un pKa lequel correspond, soit à l'ionisation d'un acide [y compris l'hydrogène des fonctions ols (dans la présente description on entend par "ol(s)" les phénols et les alcools), soit à l'acide associé d'une base (en général azotée).

15

Plus précisément pour optimiser les résultats de la présente invention, ledit pKa (ou l'un d'entre eux si l'on peut en définir plusieurs) de la fonction présentant des hydrogènes est au moins égal à 4, avantageusement à 5, de préférence à 6 et est au plus égal à 14, avantageusement à 13, de préférence à 12, et de manière plus préférée à 10, une exception devant être faite pour les lactames dont le pKa est supérieur à ces valeurs et qui constituent des agents masquants néanmoins acceptables bien que non préférés pour l'invention.

20

A titre d'exemples non limitatifs, des agents de masquage selon l'invention, on peut citer les dérivés de l'hydroxylamine tels que l'hydroxysuccinimide et les oximes telles tel que la méthyl éthylcétoxime ; les dérivés de l'hydrazine tels que les pyrazoles, les dérivés des triazoles, les dérivés des phénols ou assimilés, les dérivés des amides tels les imides et les lactames, ainsi que les malonates ou cétoesters et les hydroxamates.

25

Pour la détermination des pKa, on pourra se reporter à "The determination of ionization constants, a laboratory manual, A. Albert of E.P. Serjeant ; Chapman and Hall Ltd, London".

30

Pour la liste des agents bloquants, on pourra se reporter à Z. Wicks (Prog. Org. Chem., 1975, 3, 73 et Prog. Org. Chem., 1989, 9,7) et Petersen (Justus Liebigs, Annalen der Chemie 562, 205, (1949).

Le, ou les, agent(s) de masquage utile(s) à la réaction de protection de la fonction isocyanate peuvent être hydrosolubles ou non. Cette hydrosolubilité rend le procédé selon la présente invention aisé, même si cette solubilité n'est que partielle.

5 S'ils sont suffisamment solubles ou peu visqueux pour se disperser facilement dans la phase aqueuse, il n'y a, là non plus, pas de difficulté ; sinon il suffit d'ajouter un solvant pour abaisser leur viscosité. Ainsi pour les agents de masquage liquides, on pourra avoir un mélange homogène ou biphasique en fonction de l'hydrosolubilité de l'agent de masquage.

10 En ce qui concerne les produits solides et entièrement hydrosolubles à la température de réaction du mélange réactionnel, ils peuvent être utilisés tels quels.

Pour ce qui est des produits solides, qui ne sont que partiellement hydrosolubles à la température de réaction, on peut en général, les utiliser tels  
15 quels ou, le cas échéant, rendre le milieu réactionnel plus aisément agitable en ajoutant soit une petite quantité de solvant pour solubiliser l'agent protecteur (ce qui ramène à la question ci-avant des agents de masquage liquides), soit un tiers solvant (sensiblement inerte dans les conditions opérationnelles), ou encore les utiliser sous forme fondue ou aqueuse chaude.

20 L'agent de masquage peut être introduit en une seule fois dans le pied du réacteur avec l'eau et éventuellement le tensioactif. Il peut être également introduit de manière continue dans le milieu réactionnel en co-injection avec le polyisocyanate. Dans ce dernier cas, on travaillera de préférence avec une quantité d'agent de blocage (ou de masquage) dans le  
25 milieu réactionnel toujours suffisante pour pouvoir masquer la fonction isocyanate, éventuellement au fur et à mesure de son introduction lorsque cette dernière est progressive, et de façon à ce que la teneur en fonctions isocyanates vraies en recirculation ne soit pas supérieure aux limites indiquées ci-dessus.

30 Dans tous les cas, on cherchera à avoir un rapport molaire (ou plus exactement un rapport en équivalent) agent de masquage A/fonction(s) isocyanate(s) qui, compte tenu des éventuels réactifs (compte non tenu de l'eau), a une valeur au moins égale à une valeur proche de la stoechiométrie,

généralement compris entre 0,8 et 2, avantageusement entre 0,9 et 1,2 Q.S. (c'est-à-dire Quantité Stoechiométrique).

Mais dans le cas où l'agent de masquage peut être utilisé comme (co)solvant et qu'il est compatible avec l'émulsion, la limite supérieure du rapport est largement supérieure à 2 et l'excès qui n'a pas réagi avec les fonctions isocyanates peut constituer jusqu'à 1/4 en masse de l'émulsion finale.

Pour favoriser la sélectivité de la réaction, on pourra ainsi introduire dans le milieu réactionnel des amines tertiaires ou tout catalyseur qui favorise la réaction de masquage de la fonction isocyanate par l'agent de masquage plus que la réaction des hydroxyles de l'eau avec les fonctions isocyanates.

Le tensioactif utile à la formation de l'émulsion est choisi parmi des tensioactifs standards connus par l'homme de l'art pour leurs propriétés à former des émulsions.

Le tensioactif peut soit être étranger à l'isocyanate, soit être lui-même un isocyanate et résulter de la réaction d'un isocyanate sur un précurseur présentant une fonction à hydrogène réactif (ledit précurseur soit présentant une hydrophilie significative soit étant lui-même déjà amphiphile), soit être un mélange des deux. Cette synthèse soit peut avoir été réalisée préalablement au masquage, soit être réalisée simultanément.

Le(s) agent(s) tensioactif(s) (B) mis en oeuvre peuvent être non-ioniques de HLB supérieur à 10, de préférence de l'ordre de environ 10 à environ 20, anioniques, cationiques, zwitterioniques ou amphotères avantageusement de HLB supérieur à environ 10.

Les agents tensioactifs non-ioniques peuvent être choisis parmi les acides gras alcoylés, les alcoylphénols polyalcoylés, les alcools gras polyalcoylés, les amides gras polyalcoylés ou polyglycérolés, les alcools et les alphadiols polyglycérolés, les polymères blocs oxyde d'éthylène-oxyde de propylène, ainsi que les alcoylglucosides, les alcoylpolyglucosides, les sucroéthers, les sucroesters, les sucroglycérides, les esters de sorbitan, et les composés éthoxylés de ces dérivés de sucres présentant avantageusement un HLB d'au moins environ 10.

Les agents tensioactifs anioniques peuvent être choisis parmi les alcoylbenzènesulfonates, les sulfates de monoalcoyle, les alcoyléthersulfates,



les alcoylaryléthersulfates, les dialcoylsulfosuccinates, les alcoylphosphates, les étherphosphates bien dissociés tels que ceux constituant des sels alcalins, d'ammoniums, avantageusement quaternaires, présentant avantageusement un HLB d'au moins environ 10. Certains agents tensioactifs préférés seront  
5 détaillés ci-après.

Parmi les agents tensioactifs cationiques, on peut citer les amines grasses aliphatiques ou aromatiques, les amides gras aliphatiques, les dérivés d'ammonium quaternaire présentant avantageusement un HLB d'au moins environ 10.

10 Parmi les agents tensioactifs zwitterioniques ou amphotères, on peut citer les bétaines et leurs dérivés, les sultaines et leur dérivés, les lécithines, les dérivés d'imidazoline, les glycinates et leurs dérivés, les amidopropionates, les oxydes d'amines grasses présentant avantageusement un HLB d'au moins environ 10.

15 Le (mélange de) tensioactif(s) est choisi en fonction de la nature de l'huile et/ou de la gomme et/ou de la résine à groupement (poly)isocyanate ; avantageusement un HLB de l'ordre de 11 à 15 est généralement choisi pour émulsifier une huile ou une gomme (poly)isocyanate ; toutefois des agents tensioactif ioniques de HLB au moins égal à environ 20 (dans la présente  
20 description le terme "environ" est employé pour mettre en exergue le fait que, lorsque le, ou les, chiffres les plus à droite d'un nombre sont des zéros, ces zéros sont des zéros de position et non des chiffres significatifs, sauf bien entendu s'il en est précisé autrement) conviennent également.

En général, lorsque ces tensioactifs sont des tensioactifs non  
25 ioniques, ils possèdent des groupes hydrophiles tels que, par exemple, des groupes oxydes d'éthylène en nombre suffisant, généralement supérieur à environ 10, pour permettre une mise en émulsion facile des polyisocyanates, masqués ou non. Ces tensioactifs possèdent également une partie hydrophobe qui peut être choisie parmi les groupes aromatiques porteurs de chaînes  
30 aliphatiques ou simplement parmi des chaînes aliphatiques à nombre de carbones compris entre 8 et 50. D'autres motifs hydrophobes tels que des motifs silicones ou fluorés peuvent également être utilisés pour des applications particulières.

On peut citer à titre d'exemples non limitatifs les dérivés des esters polyoxyalcoylène des acides gras, des alcoyl phénols éthoxylés, des esters phosphates à chaîne poly alcoyloxy alcoylène glycol (tels que les poly-oxy et/ou propoxy éthylène glycol, par exemple), et les tristyryl phénols à chaîne polyoxydes d'éthylène.

Ledit agent tensioactif peut également consister en un agent (ou un mélange d'agent) neutre ou présentant une fonction anionique. Ces derniers sont préférés.

Ainsi, avantageusement, ledit agent (ou un mélange d'agents) tensioactif contient un composé comportant une fonction anionique et un fragment de chaîne polyéthylène glycol d'au moins une, avantageusement au moins 5, de préférence d'au moins 7 unités alkylèneoxydes de formule :

$-(CHR-CH_2-O)-$  avec  $R = H$  ou  $CH_3$ , avantageusement éthylèneoxydes.

Ledit agent tensioactif (ou l'un de ses constituants) est avantageusement à base d'un composé qui présente une fonction anionique.

Selon la présente invention, ledit composé tensioactif peut être utilisé seul, ou en mélange avec un ou plusieurs autres agents tensioactifs. Ces derniers peuvent être des agents répondant aussi à l'obligation ci-dessus de comporter une fonction anionique et avantageusement un fragment de chaîne polyéthylène glycol de préférence d'au moins 5 unités oxyéthylène et/ou oxypropylène.

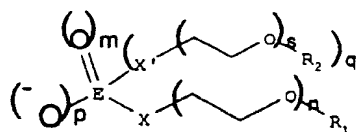
Ces éventuels agents tensioactifs peuvent également être choisis parmi d'autres composés ioniques [notamment sulfate ou phosphate d'aryle(s) et/ou d'alcoyle(s) (bien entendu aryle englobe notamment les alcoylaryles et alcoyle englobe notamment les aralcoyles), les aryl- ou alcoyl-phosphonate, -phosphinate, sulfonate, sel d'acide gras et/ou zwitterionique] et parmi des composés non-ioniques bloqués en bout de chaîne ou non (toutefois les composés non ioniques présentant des fonctions alcooliques sur au moins l'une des chaînes semblent avoir un effet légèrement défavorable sur l'(auto)émulsion même s'ils ont un effet favorable sur d'autres aspects de la composition pour peinture ; compte tenu de cela il est préférable que la teneur en ce type de composé représente au plus un tiers, avantageusement au plus un cinquième,

de préférence au plus un dixième en masse desdits composés anioniques selon l'invention).

Avantageusement ledit composé comporte une partie hydrophile formée de ladite fonction anionique, dudit (éventuel) fragment de chaîne polyéthylène glycol et d'une partie lipophile à base d'un radical hydrocarboné.

Ladite partie lipophile est en général choisie parmi les groupes alcoyles [dans la présente description ALCO-y/e est pris dans son sens étymologique de reste hydrocarboné d'un ALCO-o/ après ignorance de la fonction alcool (ou ol)] ; et aryles. Lorsque le nombre de fonctions éthylène glycol est au plus égal à 5, les alcoyles simples sont avantageusement ramifiés, avantageusement de C<sub>8</sub> à C<sub>12</sub>, les aralcoyles C<sub>12</sub> à C<sub>16</sub>, les alcoylaryles de C<sub>10</sub> à C<sub>14</sub> et les aryles simples sont des C<sub>10</sub> à C<sub>16</sub>. Sinon la partie lipophile peut varier largement surtout lorsque le nombre de motifs éthylène glycol est supérieur à 10, elle peut ainsi constituer un radical hydrocarboné d'au moins 1, avantageusement d'au moins 3 et comportant au plus 25 avantageusement au plus 20 atomes de carbone.

Avantageusement ledit composé répond à la formule I suivante :



où q représente zéro ou 1 ;

où p représente un entier entre 1 et 2 (intervalles fermés c'est-à-dire comprenant les bornes) ;

où m représente zéro ou un entier entre 1 et 2 (intervalles fermés c'est-à-dire comprenant les bornes) ;

où X et X', semblables ou différents, représente un bras comportant au plus deux chaînons carbonés ;

où s est zéro ou un entier choisi entre 1 et 30 avantageusement entre 5 et 25, de préférence entre 9 et 20 (intervalles fermés c'est-à-dire comprenant les bornes) ;

5 où n est zéro ou un entier choisi entre 1 et 30 avantageusement entre 5 et 25, de préférence entre 9 et 20 (intervalles fermés c'est-à-dire comprenant les bornes) ;

où E est un élément choisi parmi le carbone et les éléments métalloïdes de rang atomique au moins égal à celui du phosphore et appartenant à la colonne VB ou aux chalcogènes de rang atomique au moins  
10 égal à celui du soufre ;

où R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, semblables ou différents, représentent un radical hydrocarboné, avantageusement choisi parmi les aryles et les alcoyles éventuellement substitués.

15 Quoique cela ne fasse pas partie des composés préférés, il convient de noter que s et/ou n peuvent être égaux à zéro, avec la condition que E est phosphore et que lorsque s et n sont égaux à zéro, respectivement R<sub>1</sub> et/ou R<sub>2</sub> sont alcoyles de C<sub>8</sub> à C<sub>12</sub>, avantageusement ramifiés, ou aralcoyles de C<sub>12</sub> à C<sub>16</sub> ou alcoylaryles de C<sub>10</sub> à C<sub>14</sub>.

20 L'un des radicaux divalents X et X' peut aussi être un radical de type  $([EO_m(O^-)_p])$  de manière à former des pyroacides comme les diesters symétriques ou non de l'acide pyrophosphorique .

Le nombre total de carbone des composés anioniques visés par la présente invention est avantageusement d'au plus environ 100, de préférence au plus environ 50.

25 Les radicaux divalent X et éventuellement X' sont avantageusement choisis parmi les radicaux divalents constitués par (la partie gauche de la formule étant lié au premier E) :

- ⇒ quand E est P, un des X ou X' peut être O-P(O)(O<sup>-</sup>)-X''- ;
- ⇒ quand E est P, un des X ou X' peut être -O-(R<sub>10</sub>-O)P(O)-X''- ;
- 30 (R<sub>10</sub> étant défini ci après)(X'' représentant un oxygène ou une simple liaison) ;
- une liaison directe entre E et le premier éthylène dudit fragment de chaîne polyéthylène glycol ;

→ un méthylène éventuellement substitué et dans ce cas avantageusement fonctionnalisés en partie ;

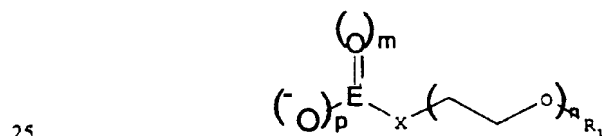
→ les bras de structure -Y- et de structure -D-Y-, -Y-D-, -Y-D-Y' (où Y' présente les mêmes valeurs que Y)

5 où Y représente un chalcogène (avantageusement choisi parmi les plus légers à savoir le soufre et surtout l'oxygène), les éléments métalloïdes des rangs atomiques au plus égal à celui du phosphore et appartenant à la colonne VB sous la forme de dérivés d'amines ou de phosphines tertiaires (le radical assurant le caractère tertiaire étant avantageusement d'au plus 4 atomes  
10 de carbone, de préférence d'au plus 2 atomes de carbone) ;

où D représente un alcoylène éventuellement substitué, y compris fonctionnalisé, D étant avantageusement éthylène ou méthylène, de préférence éthylène dans les structures -D-Y- et surtout -Y-D-Y', et méthylène dans les structures -Y-D-,

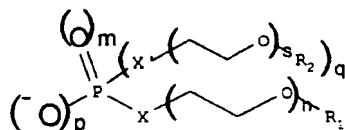
15 Ainsi E représente un atome choisi parmi les atomes de carbone (avantageusement dans ce cas  $m = 1$  et  $p = 1$ , le prototype de ce type de composé est un acide alcool [Par exemple acide lactique ou glycolique] polyéthoxylé), les atomes donnant les pnictures (éléments de la colonne VB)(avantageusement dans ce cas  $m = 1$  ou 0 et  $p = 1$  ou 2), les atomes de  
20 chalcogène de rang supérieur à l'oxygène (avantageusement dans ce cas  $m = 1$  ou 2 et  $p = 1$  et  $q = 0$ ).

Ainsi dans le cas où E est un atome de chalcogène la formule I se simplifie avantageusement en :



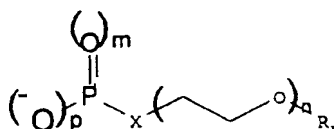
Avantageusement E représente le carbone et surtout le phosphore ou le soufre, de préférence le phosphore :

30 dans ce dernier cas la formule (I) devient la formule (II) :



5

avec lorsque  $q$  est zéro :



10

- où  $p$  représente zéro ou un entier entre 1 et 2 (intervalles fermés c'est-à-dire comprenant les bornes) ;
- où  $m$  représente zéro ou un entier entre 1 et 2 (intervalles fermés c'est-à-dire comprenant les bornes) ;
- où la somme  $p + m + q$  est au plus égale à trois ;
- où la somme  $1 + p + 2m + q$  est égale à trois ou à cinq ;
- où  $X$  et  $X'$ , semblables ou différents, représentent un bras comportant au plus deux chaînons carbonés ;
- où  $n$  et  $s$ , semblables ou différents, représentent un entier choisi entre 5 et 30 avantageusement entre 5 et 25, de préférence entre 9 et 20 (intervalles fermés c'est-à-dire comprenant les bornes) ;
- où  $R_1$  et  $R_2$ , semblables ou différents, représentent un radical hydrocarboné, avantageusement choisi parmi les aryles et les alcoyles éventuellement substitués notamment par atome d'halogène notamment fluor.

25

La classification périodique des éléments utilisée dans la présente demande est celle du supplément au Bulletin de la Société Chimique de France, janvier 1966, n° 1.

La fonctionnalisation éventuelle des alcoylènes et notamment méthylènes (X et X') est faite par des fonctions hydrophiles (amines tertiaires et

autres fonctions anioniques y compris celles qui sont décrites ci-dessus ( $\text{EO}_m(\text{O}^-)_p$ )).

Le contre-cation est avantageusement monovalent et est choisi parmi les cations minéraux et les cations organiques avantageusement non nucléophiles et par voie de conséquence de nature quaternaire ou tertiaire (notamment oniums de la colonne V tel que phosphonium, ammoniums, voire de colonne VI tel que sulfonium,.....) et leurs mélanges, le plus souvent ammoniums, en général issus d'une amine, avantageusement tertiaire. Avantageusement, on évite que le cation organique présente un hydrogène réactif avec la fonction isocyanate. D'où la préférence vis-à-vis des amines tertiaires.

Les cations minéraux peuvent être séquestrés par des agents de transfert de phases comme les éthers couronnes.

Le pKa des cations (organiques [ammonium.....] ou minéraux) est avantageusement compris entre 8 et 12.

Les cations et notamment les amines correspondant aux ammoniums ne présentent avantageusement pas de propriété tensioactive mais il est souhaitable qu'elles présentent une bonne solubilité en tout cas suffisante pour assurer celle desdits composés comportant une fonction anionique et avantageusement un fragment de chaîne polyéthylène glycol, en phase aqueuse et ce à la concentration d'emploi. Les amines tertiaires présentant au plus 12 atomes, avantageusement au plus 10 atomes, de préférence au plus 8 atomes de carbone par fonction "onium" (rappelons qu'il est préféré qu'il n'y en ait qu'une par molécule) sont préférées. Les amines peuvent comporter d'autres fonctions et notamment les fonctions correspondant aux fonctions des acides aminés et des fonctions éther cyclique comme la N-méthylmorpholine, ou non. Ces autres fonctions sont avantageusement sous une forme qui ne réagit pas avec les fonctions isocyanates et n'altèrent significativement pas la solubilité en phase aqueuse.

Il est très souhaitable que les composés anioniques selon la présente invention soient sous une forme neutralisée telle que le pH induit lors d'une dissolution ou d'une mise en contact dans l'eau soit au moins égal à 3, avantageusement à 4, de préférence à 5 et au plus égal à 12, avantageusement à 11, de préférence à 10.

Lorsque E est phosphore, il est souhaitable d'utiliser des mélanges de monoester et de diester dans un rapport molaire compris entre 1/10 et 10, avantageusement entre 1/4 et 4. De tels mélanges peuvent en outre comporter de 1 % jusqu'à environ 20 % (il est toutefois préférable que cela ne dépasse pas environ 10 %) en masse d'acide phosphorique (qui sera avantageusement salifié au moins en partie de manière à être dans les zones de pH préconisées) et de 0 à 5 % d'esters de l'acide pyrophosphorique.

Le rapport tensioactif ou mélange de tensioactifs sur polyisocyanate(s) de départ est avantageusement au moins égal à 0,5 % ; de préférence à au moins 1 %, plus préférentiellement à 5 %. Ce rapport est avantageusement  $\leq$  (au plus égal à) environ 20 %, de préférence à environ 10 %, plus préférentiellement à 10 % (2 chiffres significatifs).

Pour une bonne stabilité de l'émulsion, on préfère que le rapport soit compris entre 3 % et 8 %, un rapport particulièrement préféré étant compris entre 4,5 % et 5,5 %.

Le tensioactif peut également être engendré in situ au cours de la réaction de masquage par réaction d'une molécule possédant une fonction réactive avec la fonction isocyanate et possédant un nombre d'oxyde d'éthylène suffisant pour que la molécule finale possède des capacités émulsifiantes.

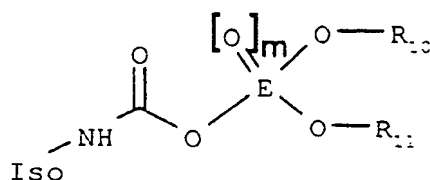
Dans le dernier cas, il faut que la fonction réactive de la molécule ait une fonction hydrogène réactive répondant aux mêmes critères que ceux définis ci-dessus pour les fonctions des agents de masquage.

Dans certains cas, on peut introduire un premier tensioactif qui facilite la dispersion de ladite composition avant masquage selon la présente invention, dans le milieu réactionnel et un second tensioactif qui stabilise l'émulsion de polyisocyanate(s) après la réaction de masquage selon la présente invention.

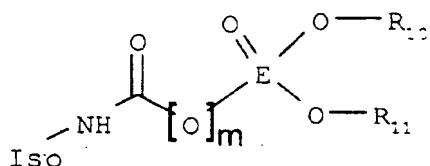
Les isocyanates notamment aliphatiques réagissent avec certains des composés anioniques visés par l'invention, ils réagissent avec l'hydroxyle des fonctions acides non ou mal neutralisées.

En particulier, dans le cas des phosphates ( $m = 1$ ) ils réagissent pour donner des composés du type :

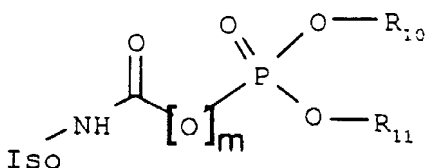




Mais quand E appartient à la colonne du phosphore et que m (qui est le même que dans la formule I) est égal à zéro le composé s'isomérise (ou se fait directement) pour donner :



⇒ où E est un élément de la colonne Va de la classification périodique des éléments [(supplément au Bulletin de la Société Chimique de France Janvier 1966 N°1) avantageusement du phosphore]. Et donc notamment du type :

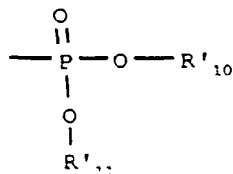


⇒ où Iso est le reste (d'un poly)isocyanate (après élimination d'une fonction isocyanate),

⇒ où R<sub>10</sub> est un reste hydrocarboné (c'est-à-dire contenant des atomes d'hydrogène et de carbone) dont le point d'attache [c'est-à-dire l'atome porteur de la liaison ouverte] est un carbone,

⇒ où R<sub>11</sub> est choisi parmi :

- une charge négative ;
- un groupe de formule :

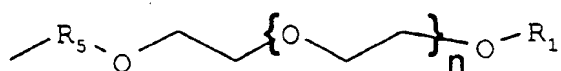


dans laquelle R'<sub>10</sub> est choisi parmi les restes hydrocarbonés (semblables ou différents de R<sub>10</sub>) et une charge négative dont le point d'attache [c'est-à-dire l'atome porteur de la liaison ouverte] est un carbone,

5 dans laquelle le(s) R'<sub>11</sub> est (sont) choisi(s) parmi les restes hydrocarbonés dont le point d'attache [c'est-à-dire l'atome porteur de la liaison ouverte] est un carbone (semblables ou différents de R<sub>10</sub> et de R'<sub>11</sub>) et une charge négative.

10 Il est souhaitable qu'au moins un des substituants organiques (R<sub>10</sub> ; R'<sub>11</sub> ; R'<sub>10</sub>) comporte un fragment de chaîne polyéthylène glycol avantageusement d'au moins 5, de préférence d'au moins 7 unités éthylénioxydes. En d'autres termes il est souhaitable qu'au moins un des substituants organiques, réponde à la même formule que les substituants de E dans la formule générale I. Plus spécifiquement au moins un des substituants

15 organiques (R<sub>10</sub> ; R'<sub>11</sub> ; R'<sub>10</sub>) répond à la formule :



20 où R<sub>5</sub> représente un bras comportant au plus deux chaînons carbonés (avec les mêmes valeurs préférées que X' et X) ;

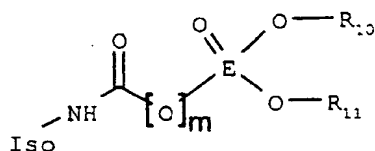
où n est un entier choisi entre 0 et 30 avantageusement entre 5 et 25, de préférence entre 9 et 20 (intervalles fermés c'est-à-dire comprenant les bornes) ;

25 où R<sub>1</sub> représente un radical hydrocarboné, avantageusement choisi parmi les aryles et les alcoyles éventuellement substitués.

Ainsi, selon une variante avantageuse de la présente invention, les compositions selon la présente invention présentent des composés issus de la

22

réaction exposée ci-dessus dans une proportion globale, par rapport à un volume d'un litre d'isocyanate, de 0,01 à 1, avantageusement de 0,05 à 0,5, de préférence de 0,05 à 0,3 équivalent de fonction :

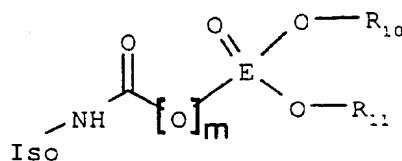


5

Il est avantageux que le radical Iso procure majoritairement ou en totalité un lien aliphatique avec les mêmes préférences que celles exposées ci-dessus à propos des isocyanates.

10

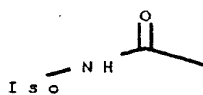
Font donc également partie de l'invention les composés de formule :



15

- dans laquelle  $\text{R}_{10}$  et  $\text{R}_{11}$  peuvent prendre les valeurs ci-dessus mais aussi quand  $m$  est 1, être une charge négative en raison du fait que dans certains lots il peut y avoir des quantités significatives d'acide phosphorique résiduel.

Bien sûr alors  $\text{R}_{10}$  peut aussi valoir :



20

Le radical Iso pouvant ou non être alors le même que celui de l'avant dernière formule,

- dans laquelle Iso représente le reste d'un polyisocyanate, avantageusement d'un produit de réaction d'un monomère diisocyanate pour

former du biuret ou des isocyanurates (trimère), ou avec un di- ou poly-ol  
avantageusement un triol ou un tétra-ol.

Il est avantageux que le radical Iso procure majoritairement ou en  
totalité un lien aliphatique avec les mêmes préférences que celles exposées ci-  
dessus à propos des isocyanates.

Le rapport massique entre les isocyanates à mettre en suspension  
et le composé tensioactif comportant une fonction anionique et un fragment de  
chaîne polyéthylène glycol est le plus souvent au plus égal à 1/3  
avantageusement au plus égal à environ 20%, de préférence à environ 10 %  
(dans la présente description le terme "environ" est employé pour mettre en  
exergue le fait que, lorsque le, ou les, chiffres les plus à droite d'un nombre sont  
des zéros, ces zéros sont des zéros de position et non des chiffres significatifs,  
sauf bien entendu s'il en est précisé autrement).

Le rapport massique entre les isocyanates à mettre en suspension  
et ledit composé comportant une fonction anionique et un fragment de chaîne  
polyéthylène glycol est avantageusement supérieur à 1 %, de préférence à 2 %.

Ainsi le rapport massique entre les isocyanates à mettre en  
suspension et ledit composé comportant une fonction anionique et un fragment  
de chaîne polyéthylène glycol est avantageusement compris entre 2 % et 20 %,  
de préférence entre 4 et 10 %.

Avantageusement Iso porte, outre la fonction figurée sur la formule  
au moins une, de préférence au moins deux fonctions isocyanates, dont, de  
préférence, au moins une n'est pas masquée, et dont, plus préférentiellement,  
au moins deux ne sont pas masquées.

L'utilisation des agents tensio-actifs qui viennent d'être décrits pour  
le masquage en émulsion d'isocyanates n'a jamais été décrite.

Cette utilisation nouvelle constitue un autre objet de l'invention.

La phase aqueuse peut comporter divers agents, notamment des  
polymères épaississants.

La phase aqueuse peut comporter également un polyol ou un  
mélange de polyols de nature polyacrylique ou polyester sous forme d'émulsion  
ou de solution.

La mise en oeuvre du procédé va être détaillée ci-après.

Il est souhaitable que le pH de la phase aqueuse soit maintenu pendant la durée de la réaction à une valeur au plus égale à 12, avantageusement à 11, de préférence à 10.

5 Il est souhaitable que le pH de la phase aqueuse soit maintenu pendant la durée de la réaction à une valeur au moins égale à la valeur ( $pK_a - 2$ ), avantageusement au moins égale à la valeur ( $pK_a - 1$ ), de préférence au moins égale à la valeur du  $pK_a$  du, ou d'un des agent(s) masquant(s).

10 Lorsqu'on utilise plusieurs agents masquants, il peut être préférable de se situer à un pH tel que défini ci-dessus correspondant à la valeur de  $pK_a$  la plus élevée. Dans ce cas, la réaction de masquage a lieu avec l'ensemble des agents masquants du mélange.

15 On peut également faire varier le pH selon que l'on souhaite que la réaction ait lieu simultanément ou préférentiellement avec l'agent de masquage ayant le  $pK_a$  le plus bas.

20 L'utilisation de phosphates apporte un effet tampon qui favorise la réaction de l'agent masquant vis à vis de celle de l'eau. En outre, l'utilisation de solutions tampons et tout particulièrement les solutions de phosphates à caractères tensioactifs favorise la réaction de l'isocyanate avec l'agent masquant plutôt qu'avec l'eau.

25 Selon une mise en oeuvre particulièrement avantageuse de la présente invention, la température de la réaction est au plus égale à 50°C, de préférence à 40°C, et au moins égale à environ 0°C (température de fusion commençante de la phase aqueuse) et de préférence à environ 20°C. Des gradients de température peuvent également être adaptés pour optimiser le procédé.

30 Il est en outre souhaitable que la réaction soit menée à une température au plus égale à la température de point de trouble (pour les non-ioniques) du tensioactif ou du mélange de tensioactif utilisé, avantageusement à une température inférieure d'au moins 5°C, de préférence d'au moins 10°C à celle du point de trouble.

Lorsque ladite composition présentant une fonction isocyanate n'est pas assez fluide, il est peut être utile d'y ajouter un solvant ; ainsi ladite

composition présentant une fonction isocyanate comportera alors un solvant, y compris un mélange de solvants.

La réaction de masquage est effectuée sous agitation.

En général, l'agitation est menée au moyen d'un dispositif  
5 mélangeur dans des conditions assurant que 90 % en masse, avantageusement 95 % en masse des particules (gouttelettes) soient d'une taille comprise entre 0,005 et 50 micromètres (entre 0,005 et 50  $\mu\text{m}$ ), avantageusement entre 0.05 micromètre et 20 micromètres de préférence comprise entre 0,1 et 10 micromètres.

10 Il est important que l'agitation utilisée soit choisie de telle manière qu'elle apporte un taux de cisaillement suffisant pour que la taille des particules soit suffisamment faible et conduise à une émulsion stable. Des systèmes des types "ultra turax" par exemple semblent bien adaptés pour ce type de procédés. D'autres types de mélangeurs broyeurs peuvent également être utilisés.

15 Dans la variante préférée de l'invention, la composition isocyanate non bloquée ou partiellement bloquée contenant éventuellement l'agent tensioactif et/ou un solvant est introduite progressivement dans la ligne d'alimentation du dispositif de fort cisaillement mentionné précédemment, contenant la phase aqueuse dans laquelle est dissous, émulsifié et/ou dispersé  
20 l'agent bloquant ou le mélange d'agents bloquants, et éventuellement l'agent tensioactif si celui-ci n'est pas ajouté dans la composition isocyanate.

Dans une autre variante du procédé, la composition polyisocyanate non bloquée ou partiellement bloquée est introduite dans la ligne d'alimentation du dispositif de fort cisaillement contenant un pied d'émulsion de polyisocyanate  
25 bloqué contenant l'agent masquant.

La phase aqueuse contenant l'agent bloquant ou mélange d'agents bloquants, et éventuellement le tensioactif, est mise avantageusement en circulation sur une cuve agitée présentant une fonction d'homogénéisation et de transfert thermique.

30 La température initiale d'alimentation est la température ambiante. La phase contenant le (poly)isocyanate est additionnée de manière progressive à la phase aqueuse à un débit constant en amont du dispositif à cisaillement élevé.

La durée d'alimentation de la phase dispersée dépend du taux de concentration de l'émulsion.

L'étape b) est avantageusement mise en oeuvre dans un broyeur, de préférence de type colloïdal.

5 Le temps de séjour dans le broyeur, c'est-à-dire la durée de cisaillement est de préférence d'au moins 10 secondes, avantageusement d'au plus 5 secondes.

On choisira le broyeur de façon à assurer le contrôle du cisaillement dans la gamme décrite. En effet, une valeur de cisaillement trop  
10 faible ne permet pas d'atteindre de fines granulométries. Inversement, une valeur trop élevée peut casser l'émulsion ou engendrer des échauffements locaux importants.

L'élévation de température du milieu au-delà d'une certaine température risque en effet d'entraîner l'inversion de l'émulsion. Cette  
15 température (température d'inversion) dépend de l'agent tensioactif. Elle est généralement supérieure à 50°C.

Avantageusement, l'étape c) est mise en oeuvre par recirculation de la phase aqueuse dans laquelle est émulsionnée la composition isocyanate sous forme bloquée.

20 De façon préférée, l'étape c) est poursuivie après la fin de l'addition de la composition isocyanate jusqu'à obtention d'une émulsion stable ayant les caractéristiques de granulométrie mentionnées ci-dessus.

De manière avantageuse, la composition isocyanate est soumise avant l'étape b) à une étape préalable (b1) de cisaillement à un taux (gradient de  
25 vitesse) inférieur à 20 000 s<sup>-1</sup>, de préférence inférieur à 10 000 s<sup>-1</sup> afin d'obtenir une prédispersion des particules de polyisocyanate après mise en contact avec l'agent masquant et avant l'étape à fort cisaillement b).

Il est en effet souhaitable de réaliser l'accroissement de surface des particules de polyisocyanate en deux étapes dans deux zones différentes,  
30 pour éviter un accroissement trop brutal de surface des particules par formation instantanée d'une émulsion de très fine granulométrie, qui aboutirait à une instabilité de l'émulsion.

Avantageusement, on utilise à cet effet un mélangeur de type statique qui est choisi pour ses performances de mélange et de cisaillement. --

L'étape c) est conduite par passage de l'émulsion obtenue dans plusieurs dispositifs à taux de cisaillement élevé disposés en série, ou, plus  
5 avantageusement par recirculation de l'émulsion dans un seul dispositif à taux de cisaillement élevé, ceci dans le but de limiter le temps de séjour d'émulsion dans le dispositif à taux de cisaillement élevé afin d'éviter un accroissement important de la température au-delà de la température d'inversion de l'émulsion.

On préfère que le temps de séjour est tel que la température  
10 n'excède pas 50°C, de préférence 40°C.

A la fin de l'étape b), c'est-à-dire avant le passage de l'émulsion obtenue à la fin de l'étape b) dans le dispositif à taux de cisaillement élevé suivant, au cas où ceux-ci sont disposés en série, ou dans le même dispositif dans le cas d'une recirculation, l'émulsion est de préférence refroidie grâce à au  
15 moins un moyen de transfert thermique qui peut consister en un(une série de) mélangeur(s) statique(s) disposé(s) en aval du dispositif à taux de cisaillement élevé.

Ce type de mélangeur sera choisi cette fois-ci pour ses performances de transfert thermique.

D'autre part, la régulation de température est également assurée, le  
20 cas échéant, par la boucle de recirculation qui permet en outre d'améliorer le mélange des produits (phase aqueuse, tensioactif polyisocyanate bloqué) de rhéologie complexe.

Selon une variante avantageuse de la présente invention, on  
25 injecte ou coule ladite composition présentant des fonctions isocyanates libres et de préférence contenant l'agent tensioactif, directement dans le milieu réactionnel constitué d'eau et de l'agent de masquage.

Dans certains cas, on pourra diluer le (poly)isocyanate dans un  
30 solvant de manière à diminuer sa viscosité et faciliter son injection dans le milieu réactionnel. La quantité de solvant sera fonction de l'application visée mais aussi de la capacité du solvant à solubiliser ladite composition présentant des fonctions isocyanates libres (avant, au cours de ou après la réaction). La



quantité de solvant utilisée résiduelle dans l'émulsion finale sera généralement au plus égale à ( $\leq$ ) 50 % en masse du total de l'émulsion, de préférence inférieure à 10 % en masse par rapport à la quantité totale de l'émulsion.

Une autre manière également avantageuse de faire consiste à  
5 mélanger le tensioactif à ladite composition présentant des fonctions isocyanates libres et à injecter le mélange au milieu réactionnel constitué d'eau et de l'agent de masquage ; toutefois, on prendra garde d'éviter la formation de mousse au cours de l'opération de cisaillement à taux élevé.

Une autre manière de faire consiste à co-injecter ladite composition  
10 présentant des fonctions isocyanates libres, seule ou en solution et/ou en mélange avec le tensioactif, avec l'agent de masquage sur un pied d'eau.

Les solvants retenus pour l'application sont choisis parmi la classe des esters, des solvants aromatiques, des éthers, des cétones, sans que cette liste ne soit limitative.

15 Le point d'ébullition des solvants utilisés sera fonction de l'application visée et sera compris entre 20°C et 300°C, de préférence entre 50°C et 225°C.

Dans certains cas, on pourra utiliser un solvant de bas point d'ébullition en quantité supérieure à celles indiquées ci-dessus pour solubiliser  
20 le polyisocyanate, mais dans ce cas, on éliminera une partie de ce solvant soit par distillation classique soit par distillation sous vide partiel, soit par un autre procédé connu de l'homme de l'art.

Pour faciliter l'injection de l'isocyanate ou du polyisocyanate dans le milieu réactionnel, on peut préchauffer le polyisocyanate ou le mélange tel  
25 que défini ci-dessus.

Des injections parallèles d'isocyanates ou de sa solution et d'agents de masquage peuvent être réalisées. Les débits de chacun des partenaires seront donc réglés de manière à ce que la quantité molaire, dans le milieu réactionnel, de l'agent de masquage soit de préférence toujours  
30 légèrement supérieure à la quantité molaire de fonction isocyanate à masquer.

Le procédé selon l'invention est de type batch/semi-batch, ou de type continu (introduction continue de polyisocyanate dans la phase aqueuse, soutirage continu d'émulsion aqueuse de polyisocyanate masqué).

La concentration d'isocyanate ou de polyisocyanate masqué dans l'émulsion finale, après éventuelle dilution, est comprise entre 10 et 90 % de préférence entre 40 et 80 %, et avantageusement 55 et 75 % (poids/poids).

La présente invention permet d'obtenir des concentrations en fonction isocyanate masquée rapporté à la masse d'eau de l'émulsion très élevée. Ainsi la présente invention permet la préparation d'émulsions qui, rapportées à la masse d'eau utilisée, présentent une fonctionnalité élevée. Des valeurs de plus de 3 équivalents isocyanates (notamment aliphatiques) par kg d'eau utilisée ou même 4 équivalents sont aisément obtenues. Les exemples démontrent que l'on peut obtenir couramment des valeurs au moins égales à 5.

Tout isocyanate et polyisocyanate est transformable selon le procédé de la présente invention, mais les polyisocyanates préférés visés par l'invention sont surtout ceux qui comportent majoritairement des molécules dans lesquels au moins une, avantageusement deux, de préférence trois des conditions ci-après sont remplies :

- au moins une, avantageusement deux, des fonctions NCO à protéger sont reliées à un squelette hydrocarboné, par l'intermédiaire d'un carbone saturé ( $sp^3$ ).

- au moins un, avantageusement deux, desdits carbones saturés ( $sp^3$ ) est porteur d'au moins un, avantageusement deux, hydrogène(s), (en d'autres termes il a été trouvé que l'on obtenait de meilleurs résultats lorsque le carbone porteur de la fonction isocyanate était porteur d'un hydrogène, de préférence de deux hydrogènes) ;

- tous les carbones par l'intermédiaire desquels les fonctions isocyanates sont reliées au squelette hydrocarboné, sont des carbones saturés ( $sp^3$ ), lesquels sont avantageusement en partie, de préférence en totalité, porteurs d'un hydrogène, de préférence de deux hydrogènes ;

• sont en particulier bien adaptés ceux qui présentent au moins en partie un squelette isocyanurique ou biuret (que ce squelette soit issu d'un seul ou de plusieurs monomères, voir ci-dessous).

5

Lorsque les polyisocyanates sont relativement lourds c'est-à-dire qu'ils comportent au moins 4 fonctions isocyanates masquées, les deux premières conditions deviennent :

10

• au moins un tiers, avantageusement deux tiers, des fonctions NCO à protéger sont reliées à un squelette hydrocarboné, par l'intermédiaire d'un carbone saturé ( $sp^3$ ).

15

• au moins un tiers, avantageusement deux tiers, desdits carbones saturés ( $sp^3$ ) est porteur d'au moins un, avantageusement deux, hydrogène(s), (en d'autres termes il a été trouvé que l'on obtenait de meilleurs résultats lorsque le carbone porteur de la fonction isocyanate était porteur d'un hydrogène, de préférence de deux hydrogènes).

20

Les molécules porteuses de fonctions isocyanates masquées ou non dérivent par condensation ou oligomérisation de molécules plus simples qui sont en général constituées d'un squelette hydrocarboné, le plus souvent purement hydrocarboné, et de plusieurs fonctions isocyanates, en général deux. Ces composés sont souvent désignés sous l'appellation de monomère. Ils sont rarement utilisés tels quels.

25

On procède en général à une précondensation sous l'action d'un composé présentant au moins une fonction à hydrogène mobile (Par exemple eau dans le cas du biuret, polyols ou polyamines) ou à une prépolymérisation (par exemple dimérisation ou oligomérisation comme dans le cas de la formation des cycles isocyanuriques).

30

Ces squelettes peuvent être issus aussi bien de condensation avec un seul type de monomère (en général diisocyanate) que plusieurs types de

monomères. Il est préférable qu'il y ait au moins un monomère dont au moins une des fonctions isocyanates soit aliphatique [carbone porteur de la fonction isocyanate d'hybridation ( $sp^3$ ) et avantageusement porteur d'au moins un, de préférence deux, hydrogène(s)]. Ce sont surtout ces fonctions aliphatiques qu'il est préférable de masquer par les techniques de l'invention, les autres fonctions isocyanate pouvant être masquées par des techniques déjà connues en elles-mêmes.

Une sous-famille vise les isocyanates issus d'une prépolymérisation avec des polyols, en général des triols ou des polyamines, en général des triamines, avec un polyisocyanate, en général diisocyanate, la quantité de fonction isocyanate étant supérieure à celle des fonctions à hydrogène mobile (comme les amines et/ou les alcools), de manière qu'à la fin de la prépolymérisation le nombre de fonctions isocyanates résiduelles par molécule, soit en moyenne supérieur à deux, avantageusement au moins égal à 2,5 ; de préférence au moins égal à trois.

Conformément à une modalité avantageuse de l'invention, les polyisocyanates dont les NCO sont destinés à être protégés par les radicaux masquants, sont choisis parmi les produits d'homo- ou d'hétéro-condensation d'alcoylènediisocyanate, comprenant notamment des produits du type "BIURET" et du type "TRIMERES", voire "PREPOLYMERES" à fonction isocyanates comportant notamment des fonctions urée, uréthane, allophanate, ester amide, et parmi les mélanges en contenant.

Il peut s'agir, par exemple, des polyisocyanates commercialisés par la Société demanderesse sous la dénomination "TOLONATE".

De manière générale, les polyisocyanates préférés sont les produits d'homo- ou d'hétéro-condensation des isocyanates monomères suivants :

- 1,6-hexaméthylène diisocyanate,
- 1,12-dodécane diisocyanate,
- cyclobutane 1,3-diisocyanate,
- cyclohexane 1,3 et/ou 1,4-diisocyanate,

- 1-isocyanato 3,3,5-triméthyl-5-diisocyanato-méthyl cyclohexane (isophorone diisocyanate), IPDI),
- 2,4 et/ou 2,6-hexahydrotoluyène diisocyanate,
- hexahydro 1,3- et/ou 1,4-phénylène diisocyanate,
- 5 - perhydro 2,4'- et/ou 4,4'-diphénylméthane diisocyanate,
- 1,3- et/ou 1,4-phénylène diisocyanate,
- 2,4- et/ou 2,6-toluyène diisocyanate,
- diphénylméthane 2,4'- et/ou 4,4'-diisocyanate,
- isocyanato (4)-méthyl octylène, diisocyanate (LTI ou NTI),
- 10 - triphénylméthane 4,4',4''-triisocyanate,
- 1,3-bisisocyanatométhyl cyclohexane,
- bis-isocyanato méthyl norbornane (NBDI),
- 2-méthyl-pentaméthylène diisocyanate.

Selon une mise en oeuvre possible, et parfois avantageuse de la présente invention, si l'on désire obtenir directement des émulsions comportant d'autres composant(s), notamment ceux des formulations pour revêtement(s) telles que celles pour peinture(s) et vernis, on peut les introduire, dès lors qu'ils n'interfèrent pas avec la réaction (et vice versa), dans la phase aqueuse (par exemple dans le pied de cuve), dans l'émulsion ou/et dans la phase organique, avant ou pendant la réaction.

Ceci est particulièrement intéressant dans le cas des polyols qui, ne présentant de pKa dans les fourchettes ci-dessus (relative au pKa de l'agent de masquage, voir détail ci-après), peuvent alors être introduits, soit au début, soit en cours de réaction, soit bien sûr à la fin. Pour ce faire il est préférable que le pKa des fonctions ol(s) du polyol ou des polyols présente(nt) un pKa au plus égal à celui de l'agent masquant (ou, dans le cas où il y a plus de d'un agent masquant, le pKa le plus élevé des agents masquants) augmenté de deux, avantageusement de 3, de préférence de 4 unités. La composition peut comporter en outre un catalyseur avantageusement latent (libérable par action des agents extérieurs, par exemple rayonnement visible ou U.V., oxygène).

L'invention a également pour objet une installation pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, ladite installation comprenant au moins:

- un moyen de cisaillement, de préférence un broyeur, avantageusement un broyeur colloïdal susceptible de générer un taux de cisaillement (gradient de vitesse) supérieur à  $1\ 000\ s^{-1}$ , de préférence supérieur à  $20\ 000\ s^{-1}$  et inférieur à  $1\ 000\ 000\ s^{-1}$ , de préférence inférieur à  $200\ 000\ s^{-1}$ ; et

5 - des moyens d'injection d'une composition isocyanate dans une phase aqueuse.

Avantageusement, l'installation comprend également un ou plusieurs des moyens suivants :

10 - des moyens de recirculation de la phase aqueuse sous forme d'émulsion de (poly)isocyanate masqué ;

- des moyens de régulation du débit d'injection de la composition isocyanate dans la phase aqueuse ;

- des moyens d'homogénéisation de l'émulsion ;

- des moyens de refroidissement du système ; et

15 - des moyens de soutirage de l'émulsion aqueuse de polyisocyanate masqué.

Le schéma d'une installation de ce type et du procédé selon l'invention est représenté à la figure 1 annexée.

20

Le broyeur 1 est de préférence un broyeur colloïdal. Ce dispositif se présente avantageusement sous la forme d'un jeu de mâchoires coniques et comprend un rotor et un stator séparés par une entrefer très faible. Il dispose de préférence de dentures croisées pour augmenter le taux de cisaillement.

25

La géométrie des cônes, l'entrefer, la vitesse de rotation du broyeur sont choisis en fonction de la plage de taux de cisaillement recherché et donc de la granulométrie souhaitée.

Les moyens d'injection d'une composition polyisocyanate comprennent avantageusement un bac de prémélange 2 dans lequel le polyisocyanate est mélangé avec le tensioactif, le cas échéant et éventuellement, avec un ou plusieurs solvants. Le bac de prémélange est de préférence relié à une source d'azote 3.

30

Ils comprennent également une conduite 4 d'arrivée de la composition polyisocyanate au contact de l'agent masquant en phase aqueuse, ici vers la boucle de recirculation 5, et une pompe 6 destinée à régler le débit d'injection de la composition polyisocyanate sur la boucle de recirculation.

5

Les moyens de recirculation comprennent une boucle de recirculation 5 alimentée en eau additionnée d'au moins une partie de l'agent bloquant et, le cas échéant, de l'agent tensioactif au moyen d'une cuve (ou bac) agitée 7. Celle-ci est alimentée à son tour par une cuve 8 de stockage de l'agent bloquant et est éventuellement reliée à une source d'alimentation en agent tensioactif (non représentée). La cuve 8 contenant l'agent bloquant est placée sous atmosphère d'azote au moyen d'une source d'azote 9.

10

La cuve 7 comprend avantageusement des moyens d'agitation prévus sur deux étages, l'étage inférieur comprenant une turbine à quatre pâles inclinées 10 et l'étage supérieur une turbine de type Mixel TT 11.

15

Cette disposition particulière est adaptée à la rhéologie variable du milieu (milieu initialement newtonien, puis non-newtonien pour l'émulsion finale).

20

Les moyens d'agitation 10 et 11 produisent une agitation modérée de manière à réaliser une homogénéisation de la phase aqueuse au début du procédé et de l'émulsion aqueuse de (poly)isocyanate masqué lorsque le procédé a atteint un régime permanent. La cuve 7 est reliée à une source d'azote 12. Avantageusement, la cuve 7 comprend également une double enveloppe 13 destinée à assurer un échange thermique.

25

La boucle de recirculation 5 comprend également en aval du broyeur 1 avantageusement un mélangeur statique 15 dont la fonction est essentiellement d'échange thermique.

Le débit d'alimentation du broyeur est réglé au moyen d'une pompe 16 placée à la sortie du bac agité 6.

30

L'objectif de la pompe 16 est de réguler le débit traversant le broyeur colloïdal 1. L'effet de pompage du broyeur colloïdal 1 reste plus faible que celui d'une pompe. En conséquence, des variations de débit très importantes peuvent exister entre la solution initiale, ayant approximativement la viscosité de l'eau, et l'émulsion finale dont la rhéologie est fonction du taux de

concentration en matières solides et de la granulométrie. La pompe 16 a pour fonction de pallier à ces écarts importants qui entraîneraient sinon des différences importantes de la fréquence de recirculation, donc de cisaillement du produit.

5 Le mélangeur statique 15 installé en aval du broyeur colloïdal 1 a pour but de pallier au développement de points de surchauffe dans la boucle de recirculation.

Conformément à l'invention, au début du procédé, l'eau contenue dans la cuve 7 additionnée d'une partie de l'agent masquant contenu dans le réservoir de stockage et éventuellement d'une partie du tensioactif 7 est mise à circuler dans la boucle de recirculation 5.

La composition polyisocyanate additionnée de l'agent tensioactif et du solvant est ensuite injectée dans la boucle de recirculation 5 au moyen de la conduite 4 et de la pompe 6.

15 Les réactions de masquage et mise en émulsion débutent immédiatement après la mise en contact. L'émulsion obtenue est refroidie dans la série de mélangeurs statiques 15, puis revient dans la cuve agitée 7, où elle est homogénéisée sous l'action des moyens d'agitation 10 et 11 et refroidie par l'effet d'une double enveloppe 13.

20 L'émulsion est à nouveau remise en circulation dans la boucle de recirculation 5 où elle est progressivement enrichie en polyisocyanate masqué sous l'action de cisaillement du broyeur colloïdal 1, qui a également pour effet que les gouttelettes qui la constituent voient leur taille et leur indice de dispersion réduits jusqu'à l'obtention de l'émulsion finale qui est alors soutirée de l'installation de façon discontinue ou continue.

30 L'invention a également pour objet une composition comportant une émulsion de polyisocyanate(s) masqué(s), caractérisée par le fait qu'elle est susceptible d'être obtenue par mise en oeuvre du procédé selon l'invention et par le fait qu'elle présente au plus 60 %,avantageusement au plus 50 % en masse d'eau.

La composition selon l'invention se caractérise également par une viscosité de l'émulsion finale inférieure à 5 500 mPa.s à au moins 68 % d'extrait



sec, à 25°C, et avantageusement inférieure à 1 000 mPa.s à au moins 60 % d'extrait sec, à 25°C.

La composition selon la présente invention peut comporter divers additifs utiles pour les peintures ; ces additifs ainsi que cela est mentionné ci-dessus peuvent être introduits dans le mélange réactionnel mais sont plus souvent introduits après l'opération de masquage.

La composition d'isocyanate selon l'invention peut comporter après mise en dispersion ou émulsion dans une phase aqueuse, une teneur en eau de 10 à 90 % et est en général, de type huile dans eau, ce qui est avantageux.

La phase aqueuse de l'émulsion, sert en général de vecteur des co-réactifs polycondensables avec les fonctions isocyanates et comporte alors des composés présentant des fonctions à hydrogènes réactifs, en général un ou plusieurs polyols, qui peuvent être ajoutés à la phase aqueuse avant la réaction de masquage et mise en émulsion simultanées, ou ajoutés à un stade ultérieur.

Ce polyol est un polymère qui contient au moins 2 groupements hydroxyles (phénol ou alcool) ayant avantageusement un taux d'hydroxyle entre 0,5 et 5, avantageusement entre 1 et 3 % (en masse).

Le squelette du polymère peut être de nature chimique diverse notamment acrylique, polyester, alkyde, polyuréthane.

Il peut comporter des groupements carboxyliques ou sulfoniques ou pas de groupement ionique.

Le polyol peut déjà être en milieu aqueux ou hydrosoluble ou hydrodispersable.

Il peut s'agir d'une solution aqueuse (qui peut notamment être obtenue après neutralisation des groupements ioniques) ou d'une émulsion du polymère dans l'eau ou d'une dispersion de type latex.

Le polyol est avantageusement un latex de taille nanométrique présentant les caractéristiques suivantes :

$d_{50}$  compris entre 15 et 60 nm, avantageusement entre 20 et 40

nm

fonction carboxylate de 0,5 à 5 % en masse

fonction ol : entre 1 et 4 % avantageusement entre 2 et 3 %

taux de solide : entre 25 et 40 %

37

un  $d_{90}$  inférieur à 1 micromètre

Le rapport molaire entre les fonctions isocyanates libres et les fonctions hydroxyles est compris entre 0,5 et 2,5, avantageusement entre 0,8 et 1,6, avantageusement entre 1 et 1,4.

5 Le rapport massique entre les isocyanates à mettre en suspension et ledit composé comportant une fonction anionique et un fragment de chaîne polyéthylène glycol est le plus souvent au plus égal à 1/3 avantageusement au plus égal à environ 20%, de préférence à environ 10 % (dans la présente description le terme "environ" est employé pour mettre en exergue le fait que, 10 lorsque le, ou les, chiffres les plus à droite d'un nombre sont des zéros, ces zéros sont des zéros de position et non des chiffres significatifs, sauf bien entendu s'il en est précisé autrement).

Le rapport massique entre les isocyanates à mettre en suspension et ledit composé comportant une fonction anionique et un fragment de chaîne polyéthylène glycol est avantageusement supérieur à 1 %, de préférence à 2 %. 15

Ainsi, le rapport massique entre les isocyanates à mettre en suspension et ledit composé comportant une fonction anionique et un fragment de chaîne polyéthylène glycol est avantageusement compris entre 2 % et 20 %, de préférence entre 4 et 10 %.

20 Selon une mise en oeuvre particulièrement avantageuse de la présente invention, après mise en dispersion ou émulsion, la somme des teneurs en masse du ou des isocyanates, du ou des émulsifiant(s) et du ou des polyol(s) dans l'eau varie de 30 à 70 %.

25 Ces polyols peuvent en outre constituer des agents tensioactifs.

## TEST A L'OCTANOL

### définitions

- Température de : c'est la température la plus faible à laquelle  
"libération" (ou de l'agent de masquage de l'isocyanate masqué est  
"déblocage") déplacé à hauteur de 9/10 (arrondi  
mathématique) par un monoalcool primaire  
(l'alcool primaire est en général l'octanol).
- durée de vie au stockage : Pour s'assurer une bonne durée de vie au  
stockage, il est préférable de choisir des  
fonctions isocyanates masquées dont le test à  
l'octanol montre une "libération" à 80°C,  
avantageusement à 90°C, au plus égale à 90 %.
- Avancement de la réaction : On considère que la réaction est complète  
si elle est réalisée à plus de 90 %.

#### **Mode opératoire**

5 Dans un tube, type SCHOTT, avec agitation magnétique, on charge  
environ 5 mmol en équivalent NCO masqué protégé à évaluer.

On ajoute 2,5 à 3 ml de dichloro-1,2 benzène (solvant) l'équivalent  
d'octanol-1 (5 mmol, soit 0,61 g et éventuellement avec le catalyseur à tester  
avec le groupe masquant).

10 Le milieu réactionnel est ensuite porté à la température testée. On  
chauffe alors pendant 6 h à la température testée, de façon à débloquent et ainsi  
rendre réactives les fonctions isocyanates. La réaction terminée, le solvant est  
éliminé par distillation sous vide, et le résidu est analysé en RMN, Masse et infra  
rouge.

15 A partir de ces données, on évalue le pourcentage de fonction  
isocyanate masquée condensée avec l'octanol-1.

20 La composition selon la présente invention peut également  
comprendre un catalyseur de libération du groupe masquant, avantageusement  
latent, et qui ne sera activé que lors de la réaction de polycondensation du  
(poly)isocyanate masqué avec des composés présentant des fonctions à

hydrogène réactif, notamment sous l'effet de la température de polycondensation.

L'invention a en outre pour objet un procédé d'utilisation des compositions ci-dessus décrites comportant les étapes suivantes :

- application d'une composition selon l'invention sous forme d'une couche d'épaisseur comprise entre 20  $\mu$ m et 200  $\mu$ m, et
- chauffage à une température au moins égale à 80°C.

L'invention a enfin pour objet un revêtement obtenu par le procédé défini ci-dessus.

Les exemples ci-après illustrent le procédé selon l'invention.

Les expériences décrites dans les exemples 1 à 7 suivants ont été effectuées dans un réacteur équipé d'un mélangeur et d'une boucle de recirculation comprenant un ultra-turrax tournant à une vitesse soit de 8.000 tours/minute soit de 13.500 tours/minute. Certains réactifs sont introduits dans le réacteur au début de l'expérience et d'autres progressivement au cours de l'expérience. Ceci sera précisé pour chacun des exemples. L'ensemble du dispositif est thermostaté à une température précisée dans chacun des exemples.

Sauf quand cela est autrement précisé l'addition est réalisée, à débit constant sur une période de une heure et demie. La cinétique du blocage est d'ordre 1 et dans le cas de la meko dans la première moitié de l'addition on peut estimer qu'en une minute 10 à 20% de l'isocyanate initialement présent ont réagi. On peut donc estimer que la quantité d'isocyanate libre est au plus égale à la quantité introduite pendant dix minutes.

Une demi-heure après la fin de la réaction la réaction est considérée comme terminée.

Le tensioactif Rhodafac® RE610 (dont les composants majoritaires répondent à la formule I) est un alcoylphénol éthoxylé phosphaté et l'Antarox® 461P est un alcoylphénol propoxylé éthoxylé.

**Exemple 1**

153,05 g de produit désigné par l'acronyme anglo-saxon "MEKO" (Méthyléthylcétoxime ou plus exactement butanoxime-2) et 216,5 g d'eau sont versés dans le réacteur qui est thermostaté à 25°C. D'autre part 324 g de HDT et 16,2 g d'acétate de butyle (AcOBu) et 13 g de Rhodafac RE610® et 3,7 g de triéthylamine (NEt3) sont mélangés au préalable. Ce mélange est ajouté progressivement dans le réacteur (vitesse de flux 3,34 g/min  $\approx$  0,017 moles NCO/min). La vitesse de l'Ultraturrax® est de 8.000 tours/min. Après 1 heure 37 minutes d'addition, le mélange est broyé pendant une heure supplémentaire.

L'émulsion de polyisocyanates masqués ainsi obtenue est une émulsion directe caractérisée par une granulométrie moyenne de 1,56  $\mu$ m. Elle ne contient pas d'urée résiduelle et elle contient un excès d'agent bloquant de 1,55 %.

**Exemple 2**

153,05 g de produit désigné par l'acronyme anglo-saxon "MEKO" (Méthyléthylcétoxime ou plus exactement butanoxime-2) et 216,5 g d'eau sont versés dans le réacteur qui est thermostaté à 25°C. D'autre part 324 g de HDT et 16,2 g d'acétate de butyle (AcOBu) et 13 g de Rhodafac RE610® et 3,7 g de triéthylamine (NEt3) et 1,3 g de dodécyl sulfate de sodium (SDS) sont mélangés au préalable. Ce mélange est ajouté progressivement dans le réacteur (1 heure 30 min). La vitesse de l'Ultraturrax® est de 8.000 tours/min.

L'émulsion obtenue est une émulsion directe caractérisée par une granulométrie moyenne de 1,62  $\mu$ m. Elle ne contient pas d'urée résiduelle et contient un excès d'agent bloquant de 1,38 %.

**Exemple 3**

153,05 g de produit désigné par l'acronyme anglo-saxon "MEKO" (Méthyléthylcétoxime ou plus exactement butanoxime-2) et 216,5 g d'eau ainsi que 6,5 g de Rhodafac RE610® et 1,85 g de TEA sont versés dans le réacteur qui est thermostaté à 45°C. D'autre part 324 g de HDT et 16,2 g d'acétate de butyle (AcOBu) et 6,5 g de Rhodafac RE610® et 1,85 g de triéthylamine (NEt3)

41

sont mélangés au préalable. Ce mélange est ajouté progressivement dans le réacteur (52 min). La vitesse de l'Ultraturrax® est de 8.000 tours/min.

L'émulsion obtenue est une émulsion directe caractérisée par une granulométrie moyenne de 3µm contenant des gouttes d'émulsion multiple eau/huile/eau. Elle ne contient pas d'urée résiduelle et contient un excès d'agent bloquant de 1,2 %.

#### Exemple 4

153,05 g de produit désigné par l'acronyme anglo-saxon "MEKO" (Méthyléthylcétoxime ou plus exactement butanoxime-2) et 216,5 g d'eau sont versés dans le réacteur qui est thermostaté à 25°C. D'autre part 324 g de HDT et 16,2 g d'acétate de butyle (AcOBu) et 16,2 g de Rhodafac RE610® et 5,7 g de triéthylamine (NEt3) sont mélangés au préalable. Ce mélange est ajouté progressivement dans le réacteur. La vitesse de l'Ultraturrax® est de 8.000 tours/min.

L'émulsion obtenue est une émulsion directe caractérisée par une forte polydispersité autour de deux valeurs moyennes de 1,56µm et 15µm. De plus cette émulsion contient des gouttes d'émulsion multiple eau/huile/eau. Elle contient un peu d'urée.

#### Exemple 5

153,05 g de MEKO et 216,5 g d'eau sont versés dans le réacteur qui est thermostaté à 25°C. D'autre part 324,3 g de HDT et 16,2 g de Rhodafac RE610® et 5,7 g de triéthylamine (NEt3) sont mélangés au préalable. Ce mélange est ajouté progressivement dans le réacteur (1 heure 35 min). La vitesse de l'Ultraturrax® est de 13.500 tours/min.

L'émulsion obtenue est une émulsion directe caractérisée par une granulométrie moyenne de 1,5µm contenant une petite population de particules de diamètre supérieur à 10µm. Elle ne contient pas d'urée résiduelle et contient un excès d'agent bloquant de 1,43 %.

**Exemple 6**

153,05 g de MEKO et 216,5 g d'eau et 13 g de Rhodafac RE610® et 3,7 g de triéthylamine (NEt3) sont versés dans le réacteur qui est thermostaté à 45°C. D'autre part 324 g de HDT et 16,2 g d'acétate de butyle (AcOBu) sont  
5 mélangés au préalable. Ce mélange est ajouté progressivement dans le réacteur (1 heure 10 min). La vitesse de l'Ultraturrax® est de 13.500 tours/min.

L'émulsion obtenue est une émulsion directe caractérisée par une granulométrie moyenne de 2,5µm avec une population ayant un diamètre supérieur à 10µm. Elle ne contient pas d'urée résiduelle et contient un excès  
10 d'agent bloquant de 0,95 %.

**Exemple 7**

Un mélange A est préparé à la composition suivante : 13 g de Rhodafac RE610®, 3,7 g de NEt3, 153,05 g de MEKO et 216,5 g d'eau.

120 g du mélange A sont versés dans le réacteur qui est thermostaté à 25°C. D'autre part 324 g de HDT et 16,2 g d'acétate de butyle (AcOBu) sont mélangés au préalable. Ce mélange est ajouté progressivement dans le réacteur. Simultanément 266,25 g du mélange A sont ajoutés progressivement au réacteur (1 heure 50 min). La vitesse de l'Ultraturrax® est de  
20 8.000 tours/min.

L'émulsion obtenue est une émulsion directe caractérisée par une granulométrie moyenne de 1,41µm. Elle ne contient pas d'urée résiduelle et contient un excès d'agent masquant de 2,19 % .

25 Les résultats suivants ont été obtenus sur une installation pilote.

**Exemple 8****1. Descriptif de l'installation:**

L'installation pilote est constituée d'une cuve agitée à fond GRC d'une capacité de 100 l avec une boucle de recirculation comme illustré sur la  
30 figure 1 annexée. La cuve est placée sous atmosphère inerte d'azote. La boucle comprend, dans le sens de passage du fluide, une pompe de gavage 6, le point d'injection de la phase à disperser, un broyeur colloïdal 1, une série de

mélangeurs statiques pour le transfert thermique 15. L'aspiration de la boucle de recirculation est centrale en fond de cuve. Son refoulement se situe sur le dôme. Une autre cuve 2, également placée sous atmosphère inerte, contient la phase à disperser. Le pilote est pourvu d'instruments de mesure de la température, pression, débits et alarmes pression/température.

## 2. Réactifs :

La phase polyisocyanate est constituée de l'HDT, de solvant (5 % d'acétate de butyle en poids par rapport à l'HDT), de tensioactif (RHODAFAC® RE610, polyoxyéthylène nonylphényl éther phosphate, neutralisé avec la triéthylamine).

La phase continue est constituée d'eau déminéralisée et d'agent bloquant (MEKO). La MEKO est au maximum en excès de 0,6 % en poids. Elle est partiellement soluble dans l'eau. La solution initiale est sursaturée. La viscosité initiale est voisine de celle de l'eau. Elle augmente progressivement au cours du procédé lorsque l'on concentre l'émulsion. La rhéologie finale dépend du taux de concentration et de la distribution granulométrique de l'émulsion.

## 3. Conditions opératoires :

On part d'un pied d'émulsion pour éviter une trop grande proportion de fonctions isocyanates vraies dans le mélange réactionnel.

Le débit de recirculation peut varier entre 400 et 1500 kg/h.

Le débit d'alimentation de la phase à disperser est compris entre 10 et 60 kg/h. La durée d'alimentation de la phase dispersée dépend du taux de concentration de l'émulsion. La masse totale du batch est de 80 kg. La concentration de polyisocyanates masqués finale est de l'ordre de 65 % en poids. La température d'alimentation de la phase à disperser est d'environ 20°C (température ambiante). La température du milieu varie entre 15-20° et 40°C maximum. Son entrefer s'élève de 50 à 200 µm. La pression à l'aspiration du broyeur est maintenue supérieure à 0,2 bar ( $2 \cdot 10^4$  Pa). La contrepression est fixée par les pertes de charge dans les premiers essais.

Les essais effectués sont détaillés au tableau 1 ci-dessous.



Tableau 1 : Essais pilotes effectués.

Essais	1	2	3
Premix	HDT + 5 %	HDT + 5 %	HDT + 5 %
Phase à disperser	AcOBu* + 5 % TA	AcOBu* + 5 % TA	AcOBu*
Cuve émulsion	Eau déminéralisée +	Eau déminéralisée +	Eau déminéralisée +
Solution initiale	MEKO	MEKO	MEKO + 5 % TA
Durée d'agitation après fin alimentation (min)	80	75	75
excès de MEKO (%)***	0,6	0,6	0
Broyeur	80-90	80-90	80-90
entrefer/vitesse ( $\mu\text{m}/\text{rpm}$ )	3000	3000	3000
Débit de recirculation min/max (kg/h)	400/1500	400/1500	400/1100
Débit d'alimentation Premix (kg/h)	30	30	30
Température d'alimentation Premix (°C)	20	20	20
Température cuve émulsion initiale/finale (°C)	17-35	19-37	18-36

Légende :

5 \* AcOBu : acétate de n-butyle

TA : tensioactif RHODAFAC® RE610 neutralisé triéthylamine (RE60/REA : 77,8 % / 22,2 %

\*\*\* : % massique par rapport à la masse totale de l'émulsion.

10 Le nettoyage de l'installation s'effectue à l'eau pour la partie boucle de recirculation et cuve de l'émulsion, et au solvant (acétone, acétate de butyle) pour la partie cuve Premix et ligne d'alimentation. Après chaque essai, le pilote est inspecté afin d'évaluer l'efficacité du nettoyage.

15 4. Résultats :

Les résultats granulométriques et les analyses chimiques des différents essais sont résumés respectivement dans les tableaux 3 et 4.

Tableau 2 : Résultats granulométriques

Essai	1	2*	3
Diamètre de Sauter $d_{32}$ ( $\mu\text{m}$ )	0,84	0,53	1,78
Diamètre à 90 % de la population ( $\mu\text{m}$ )	1,87	1,27	13,33
Diamètre à 10 % de la population ( $\mu\text{m}$ )	0,48	0,28	0,80
Largeur de dispersion : $d_{90}-d_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	1,39	0,99	12,53

\* tensioactifs : ANTAROX® 461P + 2 % SDS, 10 % de solvant  
SOLVESSO/RPDE®

5

Tableau 3 : Analyses chimiques

Analyses	1	2	3
MEKO résiduel (% masse émulsion)	2,2	1,7	0,87
NCO résiduel (%)	0	0	0
Lourds bloqués MEKO (%)	50,3	49,0	50,6
Trimère bloqué MEKO (%)	49,4	50,2	48,7
Monomères bloqués MEKO (%)	0,1	0,5	0,5
Rapport C=O blocage / C=O Trimère*** (%)	0,79	0,787	0,793

\*\*\* : rapport de l'absorbance des bandes pour le Tolonate® D2:0.851.

10

Après l'alimentation de la phase à disperser, une période d'agitation supplémentaire entraîne un affinage de l'émulsion. La largeur de distribution de l'émulsion est également réduite au cours de cette étape. Les variations granulométriques correspondantes sont représentées à la figure 2.

15

Le diamètre  $d_{10}$  (diamètre à 10 % de la population) diminue très légèrement au cours de l'affinage (il est fixé par le cisaillement maximal du système). En revanche, le diamètre  $d_{90}$  (diamètre à 90 % de la population)

présente de fortes variations. Il est responsable de la réduction de la largeur de dispersion et du diamètre de Sauter  $d_{32}$ . La recirculation de l'émulsion dans la zone de cisaillement assure un fractionnement des grosses gouttelettes. Ce phénomène provoque ainsi une homogénéisation de la distribution de taille des particules. Après une durée d'environ 65 à 70 minutes, la granulométrie n'évolue plus. Ces variations vont dans le sens d'une meilleure stabilité de l'émulsion (largeur de dispersion réduite).

L'émulsion finale présente un taux de MEKO résiduel supérieur à l'excès initial. De l'urée se forme donc très légèrement dans le milieu. Le taux de MEKO résiduel décroît pendant la durée d'agitation post-alimentation. La réaction de blocage se termine durant la période d'affinage de l'émulsion.

L'augmentation du taux de concentration assure un accroissement des contraintes de cisaillement. D'autre part, l'utilisation d'un éjecteur pour l'alimentation de la phase à disperser améliore la qualité de mélange au point d'injection. Un meilleur contact entre les deux fluides (phase à disperser, phase aqueuse) augmente par ailleurs la cinétique (réaction amorcée à l'interface et résistance diffusionnelle). Ces deux modifications apportent une réduction importante de la granulométrie (diamètre de Sauter et largeur de dispersion :  $d_{32} = 0,53 \mu\text{m}$ ,  $d_{90}-D_{10} = 0,99 \mu\text{m}$  - essai 2). Les valeurs d'usage du produit correspondant présentent une nette amélioration, en particulier de la brillance.

### REVENDICATIONS

1. Procédé de synthèse en émulsion de (poly)isocyanates masqués  
5 comprenant l'étape consistant à :

a) mettre en contact une composition isocyanate présentant des  
fonctions isocyanate libre avec, au moins un agent masquant A en présence  
d'un tensioactif B et d'une phase aqueuse, ladite composition isocyanate étant  
ajoutée progressivement sur un pied comportant au moins une partie de la  
10 phase aqueuse et au moins une partie de l'agent de masquage.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que  
ladite composition présentant une fonction isocyanate comporte en moyenne 1 à  
5 fonctions isocyanates par molécule porteuse de fonction(s) isocyanate(s).

15 3. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé par le  
fait que ladite composition présentant une fonction isocyanate comporte en  
moyenne 4/3 à 4 fonctions isocyanates par molécule porteuse de fonction(s)  
isocyanate(s).

20 4. Procédé selon les revendications 1 à 3, caractérisé par le  
fait que ledit agent masquant présente au moins un hydrogène mobile.

5. Procédé selon les revendications 1 à 4, caractérisé par le  
fait que ledit agent masquant présente au moins un hydrogène mobile et par le  
25 fait que le pKa des hydrogènes réactif est au moins égal à 4, avantageusement  
à 5, de préférence à 6 et par le fait que ledit pKa est au plus égal à 14,  
avantageusement à 13, de préférence à 12, et de manière plus préférée à 10,  
exception faite des lactames.

30 6. Procédé selon les revendications 1 à 5, caractérisé par le  
fait que le pH de la phase aqueuse est maintenu pendant la durée de la réaction  
à une valeur au plus égale à 12, avantageusement à 11, de préférence à 10.

7. Procédé selon les revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que le pH de la phase aqueuse est maintenu pendant la durée de la réaction à une valeur au moins égale à la valeur ( $pK_a - 2$ ), avantageusement au moins égale à la valeur ( $pK_a - 1$ ), de préférence au moins égale à la valeur du  $pK_a$  du, ou d'un des, agent(s) masquant(s).

8. Procédé selon les revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que la réaction est menée à une température au plus égale à la température de point de trouble du tensioactif ou du mélange de tensioactifs utilisé.

9. Procédé selon les revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que la dite composition présentant une fonction isocyanate comporte un solvant, y compris un mélange de solvant.

10. Procédé selon les revendications 1 à 9, caractérisé par le fait que la mise en contact est faite sous agitation au moyen d'un dispositif mélangeur dans des conditions assurant que 90 % en masse, avantageusement 95 % en masse des particules soient d'une taille comprise entre 0,005 et 50 micromètres.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait que l'agitation est menée au moyen d'un mélangeur broyeur.

12. Procédé selon les revendications 1 à 11, caractérisé par le fait que le mélange réactionnel est soumis à une recirculation.

13. Procédé selon les revendications 1 à 12, caractérisé par le fait que le mélange réactionnel est soumis à une recirculation au cours de laquelle le mélange réactionnel est soumis à l'action d'un mélangeur broyeur.

14. Procédé selon les revendications 1 à 13, caractérisé par le fait que ladite mise en contact est réalisée par addition de réactif(s) dans un pied

de cuve contenant au moins une phase aqueuse et au moins une partie de(s) agent(s) masquant(s).

15. Procédé selon les revendications 1 à 14, caractérisé par le fait que ladite mise en contact est réalisée par addition de réactif(s) dans un pied de cuve contenant au moins une phase aqueuse, au moins une partie de(s) agent(s) tensioactif(s) et au moins une partie de(s) agent(s) masquant(s).

16. Procédé selon les revendications 1 à 15, caractérisé par le fait que ladite mise en contact est réalisée par addition progressive d'au moins une partie de ladite composition présentant au moins une fonction isocyanate libre dans une phase aqueuse.

17. Procédé selon les revendications 1 à 16, caractérisé par le fait que ladite mise en contact est réalisée par addition progressive dans une phase aqueuse d'un mélange comprenant au moins une partie de ladite composition présentant au moins une fonction isocyanate libre et au moins une partie de(s) agent(s) masquant(s).

18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 17, comportant en outre les étapes consistant à :

b) soumettre le mélange obtenu en a) à un cisaillement (gradient de vitesse) supérieur à  $1\,000\text{ s}^{-1}$ , de préférence supérieur à  $20\,000\text{ s}^{-1}$  et inférieur à  $1\,000\,000\text{ s}^{-1}$ , de préférence inférieur à  $200\,000\text{ s}^{-1}$  ; et

c) répéter l'étape b), éventuellement après avoir répété l'étape a) jusqu'à obtention d'une émulsion stable dont les particules présentant un diamètre de Sauter supérieur à  $0,1\text{ }\mu\text{m}$ , de préférence  $0,2\text{ }\mu\text{m}$  et inférieur à  $5\text{ }\mu\text{m}$ , de préférence inférieur à  $2\text{ }\mu\text{m}$  et une largeur de dispersion inférieure à  $5\text{ }\mu\text{m}$ .

19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que l'étape c) est poursuivie après la fin de l'addition de la composition isocyanate.

20. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que l'étape c) est effectuée par recirculation de l'émulsion obtenue à la fin de l'étape b).

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 18 à 20, caractérisé en ce que le mélange réactionnel est soumis à une recirculation dans un broyeur colloïdal.

5 22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que la phase aqueuse additionnée de la composition isocyanate contenant éventuellement l'agent tensioactif et/ou un solvant est soumis à un premier cisaillement (gradient de vitesse) inférieur à  $20\,000\text{ s}^{-1}$ , de préférence inférieur à  $10\,000\text{ s}^{-1}$  après mise en contact avec l'agent masquant et avant l'étape à fort cisaillement b).

10 23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre à une température inférieure à  $50^{\circ}\text{C}$ , de préférence inférieure à  $40^{\circ}\text{C}$ .

15 24. Procédé selon l'une quelconque des revendication 1 à 23, caractérisé en ce que l'agent tensioactif en totalité ou en partie est ajouté à la composition isocyanate en une proportion inférieure à 20 % en poids, de préférence inférieure à 10 % en poids, par rapport au poids de la composition isocyanate à masquer.

20 25. Procédé selon les revendications 1 à 24, caractérisé par le fait que ledit agent tensioactif est un agent présentant une fonction anionique.

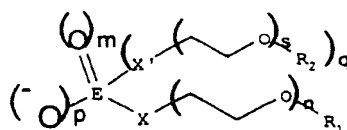
26. Procédé selon les revendications 1 à 25, caractérisé par le fait que ledit agent tensioactif est un agent anionique présentant au moins une fonction choisie parmi les sulfates ou phosphates d'aryle(s) et/ou d'alcoyle(s), les aryl- ou alcoyl--phosphonate, -phosphinate, sulfonate, sel d'acide gras et/ou 25 zwitterionique et parmi les composés non-ioniques masqués en bout de chaîne ou non.

27. Procédé selon les revendications 1 à 26, caractérisé par le fait qu'elle comporte un composé comportant une fonction anionique et un 30 fragment de chaîne polyéthylène glycol et/ou polypropylène glycol d'au moins 1, avantageusement au moins 5, de préférence d'au moins 7 unités éthylènyloxyes et/ou propylènyloxyes.

28. Procédé selon les revendications 1 à 27, caractérisé par le fait que ledit composé comporte une partie hydrophile formée de ladite fonction anionique, dudit fragment de chaîne polyéthylène glycol et/ou polypropylène glycol et d'une partie lipophile à base d'un radical hydrocarboné.

29. Procédé selon les revendications 1 à 28, caractérisé par le fait que ladite partie lipophile est choisie parmi les groupes alcoyles et aryles.

30. Procédé selon les revendications 1 à 29, caractérisé par le fait que l'agent tensio actif répond à la formule suivante :



où q représente zéro ou 1 ;

où p représente un entier entre 1 et 2 (intervalles fermés c'est-à-dire comprenant les bornes) ;

où m représente zéro ou un entier entre 1 et 2 (intervalles fermés c'est-à-dire comprenant les bornes) ;

où X et X', semblables ou différents, représente un bras comportant au plus deux chaînons carbonés ;

où s est zéro ou un entier choisi entre 1 et 30 avantageusement entre 5 et 25, de préférence entre 9 et 20 (intervalles fermés c'est-à-dire comprenant les bornes) ;

où n est zéro ou un entier choisi entre 1 et 30 avantageusement entre 5 et 25, de préférence entre 9 et 20 (intervalles fermés c'est-à-dire comprenant les bornes) ;

où E est un élément choisi parmi le carbone et les éléments métalloïdes de rang atomique au moins égal à celui du phosphore et appartenant à la colonne VB ou aux chalcogènes de rang atomique au moins égal à celui du soufre ;



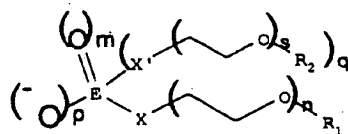
31. Utilisation de tensioactif ionique pour un blocage en émulsion d'isocyanate, caractérisée par le fait que ledit tensioactif comporte un composé présentant une fonction anionique et avantageusement un fragment de chaîne polyéthylène glycol et/ou polypropylène glycol d'au moins une, de préférence d'au moins 5 unités éthylényloxyes et/ou propylényloxyes.

32. Utilisation selon la revendication 31, caractérisée par le fait qu'elle comporte un composé comportant une fonction anionique et un fragment de chaîne polyéthylène glycol et/ou polypropylène glycol d'au moins 5, avantageusement d'au moins 7 unités éthylénxyloxy.

33. Utilisation selon les revendications 31 et 32, caractérisée par le fait que ledit composé comporte une partie hydrophile formée de ladite fonction anionique, dudit éventuel fragment de chaîne polyéthylène glycol et d'une partie lipophile à base d'un radical hydrocarboné.

34. Utilisation selon les revendications 31 à 33, caractérisée par le fait que ladite partie lipophile est choisie parmi les groupes alcoyles et aryles.

35. Utilisation selon les revendications 31 à 34, caractérisée par le fait que ledit composé répond à la formule I suivante :



Printed from Mimosa 01/05/2000 15:21:22 page -54-

53

où q représente zéro ou 1 ;

où p représente un entier entre 1 et 2 (intervalles fermés c'est-à-dire comprenant les bornes) ;

5 où m représente zéro ou un entier entre 1 et 2 (intervalles fermés c'est-à-dire comprenant les bornes) ;

où X et X', semblables ou différents, représente un bras comportant au plus deux chaînons carbonés ;

10 où s est zéro ou un entier choisi entre 1 et 30  
avantageusement entre 5 et 25, de préférence entre 9 et 20 (intervalles fermés c'est-à-dire comprenant les bornes) ;

où n est zéro ou un entier choisi entre 1 et 30  
avantageusement entre 5 et 25, de préférence entre 9 et 20 (intervalles fermés c'est-à-dire comprenant les bornes) ;

15 où E est un élément choisi parmi le carbone et les éléments métalloïdes de rang atomique au moins égal à celui du phosphore et appartenant à la colonne VB ou aux chalcogènes de rang atomique au moins égal à celui du soufre ;

20 où R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, semblables ou différents, représentent un radical hydrocarboné, avantageusement choisi parmi les aryles et les alcoyles éventuellement substitués.

36. Utilisation selon les revendications 31 à 35, caractérisée par le fait que le contre cation est une amine, avantageusement tertiaire.

25 37. Utilisation selon les revendications 31 à 36, caractérisée par le fait que ladite composition présentant une fonction isocyanate comporte en moyenne 1 à 5 fonctions isocyanates par molécule porteuse de fonction(s) isocyanate(s).

30 38. Utilisation selon les revendications 31 à 37, caractérisée par le fait que ladite composition présentant une fonction isocyanate comporte en moyenne 4/3 à 4 fonctions isocyanates par molécule porteuse de fonction(s) isocyanate(s).

39. Utilisation selon les revendications 31 à 38, caractérisée par le fait que ledit agent masquant présente au moins un hydrogène mobile.

5 40. Utilisation selon les revendications 31 à 39, caractérisée par le fait que ledit agent masquant présente au moins un hydrogène mobile et par le fait que le pKa des hydrogènes réactifs est au moins égal à 2, avantageusement à 3, de préférence à 5 et par le fait que ledit pKa est au plus égal à 11, avantageusement à 10, de préférence à 9.

10 41. Utilisation selon les revendications 31 à 40, caractérisée par le fait que le pH de la phase aqueuse est maintenu pendant la durée de la réaction à une valeur au plus égale à 12, avantageusement à 11, de préférence à 10.

15 42. Utilisation selon les revendications 31 à 41, caractérisée par le fait que le pH de la phase aqueuse est maintenu pendant la durée de la réaction à une valeur au moins égale à la valeur (pKa -2), avantageusement au moins égale à la valeur (pKa -1), de préférence au moins égale à la valeur du pKa du, ou d'un des, agent(s) masquant(s).

20 43. Utilisation selon les revendications 31 à 42, caractérisée par le fait que le rapport massique entre le tensioactif et les isocyanates est inférieur à 20% et supérieur à 2 %, avantageusement compris entre 4 et 10 %.

25 44. Installation pour la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 43, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins :

- 30
- un moyen de cisaillement, de préférence un broyeur, avantageusement un broyeur colloïdal susceptible de générer un taux de cisaillement (gradient de vitesse) supérieur à  $1\ 000\ s^{-1}$ , de préférence supérieur à  $20\ 000\ s^{-1}$  et inférieur à  $1\ 000\ 000\ s^{-1}$ , de préférence inférieur à  $200\ 000\ s^{-1}$ ; et
  - des moyens d'injection d'une composition isocyanate dans une phase aqueuse, et éventuellement un ou plusieurs des moyens suivants :

55

- des moyens de recirculation de la phase aqueuse sous forme d'émulsion de polyisocyanate masqué ;
- des moyens de régulation du débit d'injection de la composition isocyanate dans la phase aqueuse ;
- 5       - des moyens d'homogénéisation de l'émulsion ;
- des moyens de refroidissement du système ; et
- des moyens de soutirage de l'émulsion aqueuse de polyisocyanate masqué.

10       45. Installation selon la revendication 44, caractérisée en ce que le moyen de cisaillement est un broyeur colloïdal.

46. Installation selon la revendication 44 ou 45, caractérisée en ce que les moyens d'injection de la composition polyisocyanate comprennent :

- un bac de prémélange du polyisocyanate avec tout ou partie du tensioactif et/ou le solvant ; et
- 15       - une conduite d'arrivée de la composition polyisocyanate au contact de l'agent masquant.

47. Installation selon l'une quelconque des revendications 44 à 46, caractérisée en ce que les moyens de recirculation comprennent une boucle de recirculation.

20       48. Composition comportant une émulsion de polyisocyanate(s) masqué(s), caractérisée par le fait qu'elle est susceptible d'être obtenue par mise en oeuvre du procédé selon les revendications 1 à 30 et par le fait qu'elle présente au plus 60 %, avantageusement au plus 50 % en masse d'eau.

25       49. Composition comportant une émulsion de polyisocyanate(s) masqué(s), caractérisée en ce qu'elle présente une viscosité inférieure à 5 500 mPa.s à au moins 68 % d'extrait sec, à 25°C et avantageusement une viscosité inférieure à 1 000 mPa.s à au moins 60 % d'extrait sec, à 25°C.

30       50. Composition selon l'une des revendications 48 ou 49, caractérisée par le fait qu'elle comporte en outre un catalyseur de libération avantageusement latent.

56

51. Composition selon l'une des revendications 48 à 50, caractérisée par le fait qu'elle comporte au moins un polyol.

52. Composition selon l'une des revendications 48 à 51, caractérisée par le fait que ledit polyol est un nanolatex dont le  $d_{80}$  est au plus égal à 1 micromètres.

53. Composition selon l'une des revendications 48 à 52, caractérisée par le fait qu'elle comporte une émulsion d'isocyanate dont le  $d_{80}$  est au plus égal à 10 micromètres.

54. Composition selon l'une des revendications 48 à 53, caractérisée par le fait que la teneur en eau est comprise entre 10 et 70% (émulsion huile dans eau).

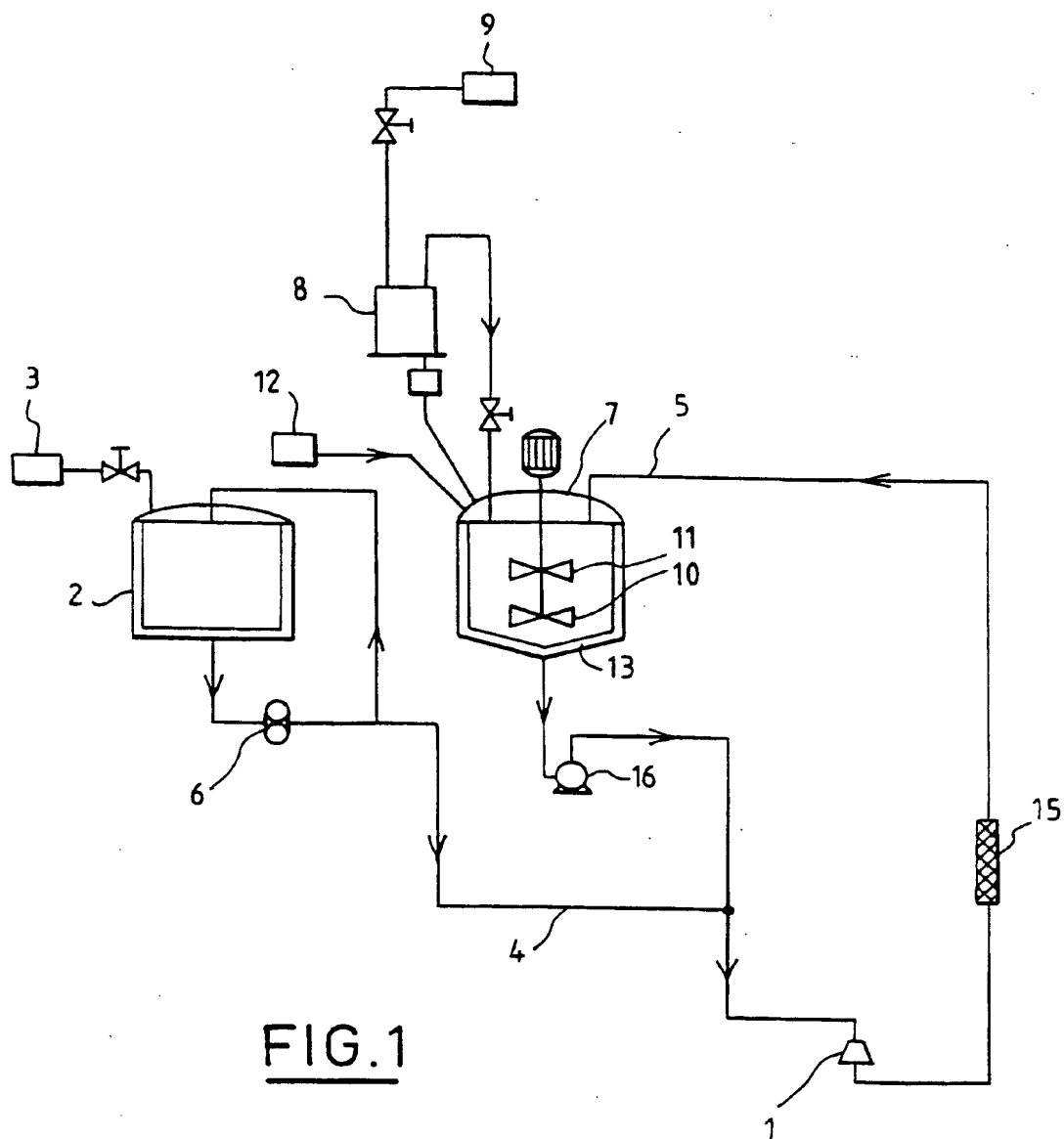
55. Composition selon les revendications 48 à 54, caractérisée par le fait que la teneur en isocyanate + émulsifiant + alcool est comprise entre 30 et 70 %.

56. Procédé pour la réalisation de revêtements, caractérisé par le fait qu'il comporte les étapes suivantes :

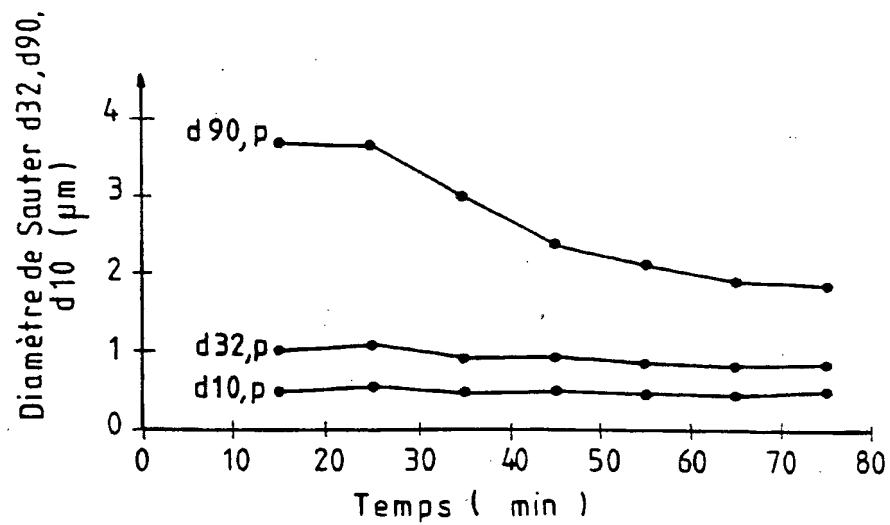
- application de la composition selon l'une des revendications 48 à 55 sous forme d'une couche d'épaisseur comprise entre 20  $\mu\text{m}$  et 200  $\mu\text{m}$ , et
- chauffage à une température au moins égale à 80°C.

57. Revêtement, caractérisé par le fait qu'il est susceptible d'être obtenu par mise en oeuvre du procédé selon la revendication 56.

1 / 2

FIG.1

2 / 2

FIG. 2

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Recherche Internationale No  
PCT/FR 98/01862

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 524 511 A (MILES) 27 janvier 1993 cité dans la demande voir page 2, ligne 49 - page 5, ligne 25; revendications 1-3,9 ---	1
A	WO 94 22935 A (RHONE-POULENC) 13 octobre 1994 cité dans la demande voir page 3, ligne 18 - page 8, ligne 7; revendications 1,6,8 ---	1
A	US 5 300 556 A (TIRPAK ET AL) 5 avril 1994 voir colonne 1, ligne 56 - colonne 6, ligne 19; revendications 1-12; exemple 3 ---	18
X	EP 0 367 667 A (KYOWA HAKKO) 9 mai 1990 voir page 2, ligne 43 - page 5, ligne 37 voir page 8, ligne 4 - ligne 23; revendications 1,3 ---	30
X	EP 0 004 927 A (BAYER) 31 octobre 1979 voir page 3, ligne 19 - page 12, ligne 14; revendications 1,2; exemple 2 ---	30
P,X	WO 97 31960 A (RHONE-POULENC) 4 septembre 1997 voir le document en entier -----	30

Formulaire PCT/ISA/210 (suite de la deuxième feuille) (juillet 1992)



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

mande internationale No

PCT/FR 98/01862

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9712924	A	10-04-1997	AU 7140096 A EP 0853639 A	28-04-1997 22-07-1998
EP 566953	A	27-10-1993	DE 4213527 A AT 155503 T CA 2094618 A DE 59306909 D ES 2103998 T JP 6017002 A MX 9302164 A US 5455297 A	28-10-1993 15-08-1997 25-10-1993 21-08-1997 01-10-1997 25-01-1994 01-10-1993 03-10-1995
US 4396738	A	02-08-1983	US RE34093 E	06-10-1992
EP 524511	A	27-01-1993	US 5296160 A AT 129723 T CA 2072902 A DE 69205745 D DE 69205745 T ES 2080994 T JP 5214239 A	22-03-1994 15-11-1995 24-01-1993 07-12-1995 11-04-1996 16-02-1996 24-08-1993
WO 9422935	A	13-10-1994	FR 2703358 A FR 2703357 A AU 6432494 A BR 9406135 A EP 0691993 A JP 8511565 T	07-10-1994 07-10-1994 24-10-1994 27-02-1996 17-01-1996 03-12-1996
US 5300556	A	05-04-1994	CA 2072931 A	24-01-1993
EP 367667	A	09-05-1990	JP 2209971 A JP 3231977 A US 5273826 A US 5330669 A US 5037934 A US 5162162 A US 5158830 A US 5292853 A CN 1042556 A, B	21-08-1990 15-10-1991 28-12-1993 19-07-1994 06-08-1991 10-11-1992 27-10-1992 08-03-1994 30-05-1990
EP 4927	A	31-10-1979	DE 2816815 A AT 379603 B AT 284379 A AU 522002 B AU 4608079 A CA 1159598 A JP 1474445 C JP 54138098 A JP 63020248 B US 4303774 A	31-10-1979 10-02-1986 15-06-1985 13-05-1982 25-10-1979 27-12-1983 18-01-1989 26-10-1979 27-04-1988 01-12-1981
WO 9731960	A	04-09-1997	FR 2745577 A AU 1930397 A EP 0815153 A	05-09-1997 16-09-1997 07-01-1998

Formulaire PCT/ISA/210 (annexe familles de brevets) (juillet 1992)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 98/01862

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 C08G18/70 C08G18/80		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 12924 A (BAXENDEN CHEMICALS) 10 April 1997 see page 2, line 18 - page 13, line 17; claims 1,2; examples 1,2	1-4, 18
A	EP 0 566 953 A (BAYER) 27 October 1993 see page 3, line 31 - page 5, line 13; claim 1	1, 18
A	US 4 396 738 A (POWELL ET AL) 2 August 1983 see column 2, line 26 - column 3, line 18 see column 3, line 29 - line 59; claim 1; example 1	1
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  1 December 1998		Date of mailing of the international search report  10/12/1998
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Bourgonje, A

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No  
PCT/FR 98/01862

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 524 511 A (MILES) 27 January 1993 cited in the application see page 2, line 49 - page 5, line 25; claims 1-3,9 ---	1
A	WO 94 22935 A (RHONE-POULENC) 13 October 1994 cited in the application see page 3, line 18 - page 8, line 7; claims 1,6,8 ---	1
A	US 5 300 556 A (TIRPAK ET AL) 5 April 1994 see column 1, line 56 - column 6, line 19; claims 1-12; example 3 ---	18
X	EP 0 367 667 A (KYOWA HAKKO) 9 May 1990 see page 2, line 43 - page 5, line 37 see page 8, line 4 - line 23: claims 1,3 ---	30
X	EP 0 004 927 A (BAYER) 31 October 1979 see page 3, line 19 - page 12, line 14; claims 1,2; example 2 ---	30
P,X	WO 97 31960 A (RHONE-POULENC) 4 September 1997 see the whole document -----	30

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

page 2 of 2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

national Application No

PCT/FR 98/01862

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9712924	A	10-04-1997	AU 7140096	A	28-04-1997
			EP 0853639	A	22-07-1998
EP 566953	A	27-10-1993	DE 4213527	A	28-10-1993
			AT 155503	T	15-08-1997
			CA 2094618	A	25-10-1993
			DE 59306909	D	21-08-1997
			ES 2103998	T	01-10-1997
			JP 6017002	A	25-01-1994
			MX 9302164	A	01-10-1993
			US 5455297	A	03-10-1995
US 4396738	A	02-08-1983	US RE34093	E	06-10-1992
EP 524511	A	27-01-1993	US 5296160	A	22-03-1994
			AT 129723	T	15-11-1995
			CA 2072902	A	24-01-1993
			DE 69205745	D	07-12-1995
			DE 69205745	T	11-04-1996
			ES 2080994	T	16-02-1996
			JP 5214239	A	24-08-1993
WO 9422935	A	13-10-1994	FR 2703358	A	07-10-1994
			FR 2703357	A	07-10-1994
			AU 6432494	A	24-10-1994
			BR 9406135	A	27-02-1996
			EP 0691993	A	17-01-1996
			JP 8511565	T	03-12-1996
US 5300556	A	05-04-1994	CA 2072931	A	24-01-1993
EP 367667	A	09-05-1990	JP 2209971	A	21-08-1990
			JP 3231977	A	15-10-1991
			US 5273826	A	28-12-1993
			US 5330669	A	19-07-1994
			US 5037934	A	06-08-1991
			US 5162162	A	10-11-1992
			US 5158830	A	27-10-1992
			US 5292853	A	08-03-1994
			CN 1042556	A, B	30-05-1990
EP 4927	A	31-10-1979	DE 2816815	A	31-10-1979
			AT 379603	B	10-02-1986
			AT 284379	A	15-06-1985
			AU 522002	B	13-05-1982
			AU 4608079	A	25-10-1979
			CA 1159598	A	27-12-1983
			JP 1474445	C	18-01-1989
			JP 54138098	A	26-10-1979
			JP 63020248	B	27-04-1988
			US 4303774	A	01-12-1981
WO 9731960	A	04-09-1997	FR 2745577	A	05-09-1997
			AU 1930397	A	16-09-1997
			EP 0815153	A	07-01-1998

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

# PCT

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire <b>BET 98/0571</b>	<b>POUR SUITE</b> voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après <b>A DONNER</b>	
Demande internationale n° <b>PCT/FR 98/01862</b>	Date du dépôt international (jour/mois/année) <b>27/08/1998</b>	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) <b>27/08/1997</b>
Déposant  <b>RHODIA CHIMIE et al.</b>		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

2. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

3. ☐ La demande internationale contient la divulgation d'un listage de séquence de nucléotides ou d'acides aminés et la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage de séquence

☐ déposé avec la demande internationale

☐ fourni par le déposant séparément de la demande internationale

☐ sans être accompagnée d'une déclaration selon laquelle il n'inclut pas d'éléments allant au-delà de la divulgation faite dans la demande internationale telle qu'elle a été déposée.

☐ transcrit par l'administration

4. En ce qui concerne le titre, ☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.

☐ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'abrégé,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant

☐ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la suivante:

Figure n°                      ☐ suggérée par le déposant.

☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.

☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

☒ Aucune des figures n'est à publier.

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/FR 98/01862

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 6 C08G18/70 C08G18/80

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 6 C08G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 97 12924 A (BAXENDEN CHEMICALS) 10 avril 1997 voir page 2, ligne 18 - page 13, ligne 17; revendications 1,2; exemples 1,2 ---	1-4, 18
A	EP 0 566 953 A (BAYER) 27 octobre 1993 voir page 3, ligne 31 - page 5, ligne 13; revendication 1 ---	1, 18
A	US 4 396 738 A (POWELL ET AL) 2 août 1983 voir colonne 2, ligne 26 - colonne 3, ligne 18 voir colonne 3, ligne 29 - ligne 59; revendication 1; exemple 1 --- -/--	1

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

1 décembre 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

10/12/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Bourgonje, A

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 98/01862

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 524 511 A (MILES) 27 janvier 1993 cité dans la demande voir page 2, ligne 49 - page 5, ligne 25; revendications 1-3,9 ---	1
A	WO 94 22935 A (RHONE-POULENC) 13 octobre 1994 cité dans la demande voir page 3, ligne 18 - page 8, ligne 7; revendications 1,6,8 ---	1
A	US 5 300 556 A (TIRPAK ET AL) 5 avril 1994 voir colonne 1, ligne 56 - colonne 6, ligne 19; revendications 1-12; exemple 3 ---	18
X	EP 0 367 667 A (KYOWA HAKKO) 9 mai 1990 voir page 2, ligne 43 - page 5, ligne 37 voir page 8, ligne 4 - ligne 23; revendications 1,3 ---	30
X	EP 0 004 927 A (BAYER) 31 octobre 1979 voir page 3, ligne 19 - page 12, ligne 14; revendications 1,2; exemple 2 ---	30
P, X	WO 97 31960 A (RHONE-POULENC) 4 septembre 1997 voir le document en entier -----	30

# TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

Expéditeur: L'ADMINISTRATION CHARGÉE DE  
L'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

Destinataire:  LE GUEN, Gérard CABINET LAVOIX 2, place d'Estienne d'Orves 75441 Paris Cédex 09 FRANCE  <i>97 14 059</i>		<div style="text-align: center; border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 10px;"> <b>REÇU LE</b>  <b>16 DEC. 1999</b>  <b>Cabinet LAVOIX</b> </div> <div style="text-align: right; font-size: 1.5em; font-weight: bold;">PCT</div> <p style="text-align: center;">NOTIFICATION DE TRANSMISSION DU RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL (règle 71.1 du PCT)</p> <p style="text-align: right;"><i>DI 14 Février 2000</i></p>	
Référence du dossier du déposant ou du mandataire BET 98/0571		<b>NOTIFICATION IMPORTANTE</b>	
Demande internationale No. PCT/FR98/01862	Date du dépôt international (jour/mois/année) 27/08/1998	Date d'expédition (jour/mois/année) <b>14. 12. 99</b> Date de priorité (jour/mois/année) 27/08/1997	
Déposant RHODIA CHIMIE et al.			

1. Il est notifié au déposant que l'administration chargée de l'examen préliminaire international a établi le rapport d'examen préliminaire international pour la demande internationale et le lui transmet ci-joint, accompagné, le cas échéant, de ces annexes.
2. Une copie du présent rapport et, le cas échéant, de ses annexes est transmise au Bureau international pour communication à tous les offices élus.
3. Si tel ou tel office élu l'exige, le Bureau international établira une traduction en langue anglaise du rapport (à l'exclusion des annexes de celui-ci) et la transmettra aux offices intéressés.

#### 4. RAPPEL

Pour aborder la phase nationale auprès de chaque office élu, le déposant doit accomplir certains actes (dépôt de traduction et paiement des taxes nationales) dans le délai de 30 mois à compter de la date de priorité (ou plus tard pour ce qui concerne certains offices) (article 39.1) (voir aussi le rappel envoyé par le Bureau international dans le formulaire PCT/IB/301).

Lorsqu'une traduction de la demande internationale doit être remise à un office élu, elle doit comporter la traduction de toute annexe du rapport d'examen préliminaire international. Il appartient au déposant d'établir la traduction en question et de la remettre directement à chaque office élu intéressé.

Pour plus de précisions en ce qui concerne les délais applicables et les exigences des offices élus, voir le Volume II du Guide du déposant du PCT.

Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international  <div style="display: flex; align-items: center;"> <div>                         Office européen des brevets                          D-80298 Munich                          Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d                          Fax: +49 89 2399 - 4465                     </div> </div>	Fonctionnaire autorisé  Aperribay, I  Tél. +49 89 2399-8154
---	---





Replaced  
by  
Art. 34

CLAIMS

1. Process for the preparation of an emulsion of blocked (poly)isocyanates, this process comprising the step consisting in:

5 a) placing an isocyanate composition containing free isocyanate functions in contact with at least one blocking agent A in the presence of a surfactant B and an aqueous phase; the said isocyanate composition being added gradually to a stock containing at least some of the aqueous phase and at least some of the blocking agent.

10

2. Process according to Claim 1, characterized in that the said composition containing an isocyanate function contains, on average, 1 to 5 isocyanate functions per molecule bearing isocyanate function(s).

15

3. Process according to Claims 1 and 2, characterized in that the said composition containing an isocyanate function contains, on average,  $4/3$  to 4 isocyanate functions per molecule bearing isocyanate function(s).

20

4. Process according to Claims 1 to 3, characterized in that the said blocking agent contains at least one labile hydrogen.

25

5. Process according to Claims 1 to 4, characterized in that the said blocking agent contains at least one labile hydrogen and in that the  $pK_a$  of the reactive hydrogens is at least equal to 4, advantageously equal to 5, preferably equal to 6, and in that the said  $pK_a$  is not more than 14, advantageously not more than 13, preferably not more than 12 and even more preferably not more than 10, with the exception of lactams.

30

6. Process according to Claims 1 to 5, characterized in that the pH of the aqueous phase is maintained at a value of not more than

REPLACED BY  
ART 34 AMDT

12, advantageously not more than 11, preferably not more than 10, throughout the reaction.

5           7.     Process according to Claims 1 to 6, characterized in that the pH of the aqueous phase is maintained at a value at least equal to the value (pKa-2), advantageously at least equal to the value (pKa-1), preferably at least equal to the pKa value of the blocking agent, or of one of the blocking agents, throughout the reaction.

10           8.     Process according to Claims 1 to 7, characterized in that the reaction is carried out at a temperature not greater than the cloud point temperature of the surfactant or of the mixture of surfactants used.

15           9.     Process according to Claims 1 to 8, characterized in that the said composition containing an isocyanate function contains a solvent, including a mixture of solvents.

20           10.    Process according to Claims 1 to 9, characterized in that the placing in contact is carried out with stirring using a mixer device under conditions which ensure that 90% by mass, advantageously 95% by mass, of the particles are between 0.005 and 50 micrometres in size.

25           11.    Process according to Claim 10, characterized in that the stirring is carried out using a grinding mixer.

          12.    Process according to Claims 1 to 11, characterized in that the reaction mixture is subjected to recirculation.

30           13.    Process according to Claims 1 to 12, characterized in that the reaction mixture is subjected to recirculation, during which it is subjected to the action of a grinding mixer.

REPLACED BY  
ART 34 AMDT

14. Process according to Claims 1 to 13, characterized in that the said placing in contact is carried out by addition of reagent(s) to a stock containing at least one aqueous phase and at least some of the blocking agent(s).

5

15. Process according to Claims 1 to 14, characterized in that the said placing in contact is carried out by addition of reagent(s) to a feed stock containing at least one aqueous phase, at least some of the surfactant(s) and at least some of the blocking agent(s).

10

16. Process according to Claims 1 to 15, characterized in that the said placing in contact is carried out by gradual addition, to an aqueous phase, of at least some of the said composition containing at least one free isocyanate function.

15

17. Process according to Claims 1 to 16, characterized in that the said placing in contact is carried out by gradual addition, to an aqueous phase, of a mixture comprising at least some of the said composition containing at least one free isocyanate function and at least some of the blocking agent(s).

20

18. Process according to one of Claims 1 to 17, this process also containing the steps consisting in:

b) subjecting the mixture obtained in a) to a shear (speed gradient) of greater than  $1000 \text{ s}^{-1}$ , preferably greater than  $20,000 \text{ s}^{-1}$  and less than  $1,000,000 \text{ s}^{-1}$ , preferably less than  $200,000 \text{ s}^{-1}$ , and

c) repeating step b), optionally after step a) has been repeated, until a stable emulsion is obtained whose particles have a Sauter diameter of greater than  $0.1 \mu\text{m}$ , preferably  $0.2 \mu\text{m}$ , and less than  $5 \mu\text{m}$ , preferably less than  $2 \mu\text{m}$ , and a dispersion width of less than  $5 \mu\text{m}$ .

30

19. Process according to Claim 18, characterized in that step c) is continued after the end of the addition of the isocyanate composition.

5 20. Process according to Claim 18, characterized in that step c) is carried out by recirculating the emulsion obtained after step b).

21. Process according to any one of Claims 18 to 20, characterized in that the reaction mixture is subjected to recirculation in a colloidal mill.  
10

22. Process according to Claim 21, characterized in that the aqueous phase, to which the isocyanate composition optionally containing the surfactant and/or a solvent is added, is subjected to a first shear (speed gradient) of less than  $20,000 \text{ s}^{-1}$ , preferably less than  $10,000 \text{ s}^{-1}$ , after placing in contact with the blocking agent and before the high-shear step b).  
15

23. Process according to any one of Claims 1 to 22, characterized in that it is carried out at a temperature of less than  $50^\circ\text{C}$ , preferably less than  $40^\circ\text{C}$ .  
20

24. Process according to any one of Claims 1 to 23, characterized in that all or some of the surfactant is added to the isocyanate composition in a proportion of less than 20% by weight, preferably less than 10% by weight, relative to the weight of the isocyanate composition to be blocked.  
25

25. Process according to Claims 1 to 24, characterized in that the said surfactant is a surfactant containing an anionic function.  
30

26. Process according to Claims 1 to 25, characterized in that the said surfactant is an anionic surfactant containing at least one

function chosen from aryl and/or alkyl sulphates or phosphates, aryl or alkyl phosphonate, phosphinate or sulphonate, fatty acid salt and/or zwitterionic salt, and from nonionic compounds which may or may not be blocked at the end of the chain.

5

27. Process according to Claims 1 to 26, characterized in that it includes a compound containing an anionic function and a polyethylene glycol and/or polypropylene glycol chain fragment of at least 1, advantageously at least 5, preferably at least 7, oxyethylene and/or oxypropylene units.

10

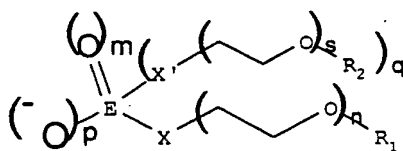
28. Process according to Claims 1 to 27, characterized in that the said compound contains a hydrophilic part formed of the said anionic function, the said polyethylene glycol and/or polypropylene glycol chain fragment, and a lipophilic part based on a hydrocarbon-based radical.

15

29. Process according to Claims 1 to 28, characterized in that the said lipophilic part is chosen from alkyl and aryl groups.

20

30. Process according to Claims 1 to 29, characterized in that the surfactant corresponds to the following formula:



25

where q represents zero or 1;

where p represents an integer between 1 and 2 (closed intervals, i.e. including the limits);

where m represents zero or an integer between 1 and 2 (closed intervals, i.e. including the limits);

30

REPLACED BY  
ART 34 AMDT

where X and X', which may be similar or different, represent an arm containing not more than two carbon-based chain members;

5 where s is zero or an integer chosen between 1 and 30, advantageously between 5 and 25, preferably between 9 and 20 (closed intervals, i.e. including the limits);

where n is zero or an integer chosen between 1 and 30, advantageously between 5 and 25, preferably between 9 and 20 (closed intervals, i.e. including the limits);

10 where E is an element chosen from carbon and the metalloid elements of atomic rank at least equal to that of phosphorus and belonging to column VB or to the chalcogens of atomic rank at least equal to that of sulphur;

15 where  $R_1$  and  $R_2$ , which may be similar or different, represent a hydrocarbon-based radical advantageously chosen from optionally substituted aryls and alkyls.

31. Use of ionic surfactant for an isocyanate blocking in emulsion, characterized in that the said surfactant contains a compound containing an anionic function and advantageously a polyethylene glycol and/or polypropylene glycol chain fragment of at least one, preferably of at least 5, oxyethylene and/or oxypropylene units.

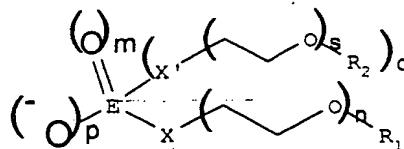
25 32. Use according to Claim 31, characterized in that it contains a compound containing an anionic function and a polyethylene glycol and/or polypropylene glycol chain fragment of at least 5, advantageously of at least 7, oxyethylene units.

30 33. Use according to Claims 31 and 32, characterized in that the said compound contains a hydrophilic part formed of the said anionic function, the said optional polyethylene glycol chain fragment, and a lipophilic part based on a hydrocarbon-based radical.

REPLACED BY  
ART 34 AMDT

34. Use according to Claims 31 to 33, characterized in that the said lipophilic part is chosen from alkyl and aryl groups.

35. Use according to Claims 31 to 34, characterized in that the said compound corresponds to formula I below:



- where q represents zero or 1;  
 where p represents an integer between 1 and 2 (closed intervals, i.e. including the limits);  
 where m represents zero or an integer between 1 and 2 (closed intervals, i.e. including the limits);  
 where X and X', which may be similar or different, represent an arm containing not more than two carbon-based chain members;  
 where s is zero or an integer chosen between 1 and 30, advantageously between 5 and 25, preferably between 9 and 20 (closed intervals, i.e. including the limits);  
 where n is zero or an integer chosen between 1 and 30, advantageously between 5 and 25, preferably between 9 and 20 (closed intervals, i.e. including the limits);  
 where E is an element chosen from carbon and the metalloid elements of atomic rank at least equal to that of phosphorus and belonging to column VB or to the chalcogens of atomic rank at least equal to that of sulphur;  
 where R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub>, which may be similar or different, represent a hydrocarbon-based radical advantageously chosen from optionally substituted aryls and alkyls.

36. Use according to Claims 31 to 35, characterized in that the counter-cation is an amine, advantageously a tertiary amine.

5 37. Use according to Claims 31 to 36, characterized in that the said composition containing an isocyanate function contains, on average, 1 to 5 isocyanate functions per molecule bearing isocyanate function(s).

10 38. Use according to Claims 31 to 37, characterized in that the said composition containing an isocyanate function contains, on average,  $4/3$  to 4 isocyanate functions per molecule bearing isocyanate function(s).

15 39. Use according to Claims 31 to 38, characterized in that the said blocking agent contains at least one labile hydrogen.

20 40. Use according to Claims 31 to 39, characterized in that the said blocking agent contains at least one labile hydrogen and in that the pKa of the reactive hydrogens is at least equal to 2, advantageously equal to 3, preferably equal to 5, and in that the said pKa is not more than 11, advantageously not more than 10, preferably not more than 9.

25 41. Use according to Claims 31 to 40, characterized in that the pH of the aqueous phase is maintained at a value of not more than 12, advantageously not more than 11, preferably not more than 10, throughout the reaction.

30 42. Use according to Claims 31 to 41, characterized in that the pH of the aqueous phase is maintained at a value at least equal to the value (pKa-2), advantageously at least equal to the value (pKa-1), preferably at least equal to the pKa value of the blocking agent, or of one of the blocking agents, throughout the reaction.

REPLACED BY  
ART 34 AMDT



43. Use according to Claims 31 to 42, characterized in that the mass ratio between the surfactant and the isocyanates is less than 20% and greater than 2%, advantageously between 4 and 10%.

5 44. Plant for carrying out the process according to any one of Claims 17 to 43, characterized in that it comprises at least:

- a shear means, preferably a mill, advantageously a colloidal mill which can generate a shear rate (speed gradient) of greater than  $1000\text{ s}^{-1}$ , preferably greater than  $20,000\text{ s}^{-1}$ , and less than  $1,000,000\text{ s}^{-1}$ ,  
10 preferably less than  $200,000\text{ s}^{-1}$ ; and
- means for injecting an isocyanate composition into an aqueous phase and optionally one or more of the following means:
  - means for recirculating the aqueous phase in the form of a blocked polyisocyanate emulsion;
  - 15 - means for regulating the injection flow rate of the isocyanate composition into the aqueous phase;
  - means for homogenizing the emulsion;
  - means for cooling the system; and
  - means for removing the aqueous blocked polyisocyanate  
20 emulsion.

45. Plant according to Claim 44, characterized in that the shear means is a colloidal mill.

25 46. Plant according to Claim 44 or 45, characterized in that the means for injecting the polyisocyanate composition comprise:

- a vat for premixing the polyisocyanate with all or some of the surfactant and/or the solvent; and
- an inlet pipe for the polyisocyanate composition in contact  
30 with the blocking agent.

47. Plant according to any one of Claims 44 to 46, characterized in that the recirculation means comprise a recirculation loop.

48. Composition containing a blocked polyisocyanate emulsion, characterized in that it can be obtained by carrying out the process according to Claims 1 to 30 and in that it contains not more than 60%, advantageously not more than 50%, by mass, of water.

49. Composition containing a blocked polyisocyanate emulsion, characterized in that it has a viscosity of less than 5500 mPa.s at at least 68% solids, at 25°C, and, advantageously, a viscosity of less than 1000 mPa.s at at least 60% solids, at 25°C.

50. Composition according to either of Claims 48 and 49, characterized in that it also contains a release catalyst, which is advantageously a latent catalyst.

51. Composition according to one of Claims 48 to 50, characterized in that it contains at least one polyol.

52. Composition according to one of Claims 48 to 51, characterized in that the said polyol is a nanolatex whose  $d_{80}$  is not more than 1 micrometre.

53. Composition according to one of Claims 48 to 52, characterized in that it contains an isocyanate emulsion whose  $d_{80}$  is not more than 10 micrometres.

54. Composition according to one of Claims 48 to 53, characterized in that the water content is between 10 and 70% (oil-in-water emulsion).

55. Composition according to Claims 48 to 54, characterized in that the content of isocyanate + emulsifier + alcohol is between 30 and 70%.

REPLACED BY  
ART 34 AMDT

56. Process for producing coatings, characterized in that it contains the following steps:

- application of the composition according to one of Claims 48 to 55 in the form of a layer of between 20  $\mu\text{m}$  and 200  $\mu\text{m}$  in thickness, and
- heating to a temperature at least equal to 80°C.

57. Coating, characterized in that it can be obtained by carrying out the process according to Claim 56.

## TRAITE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

Expéditeur : le BUREAU INTERNATIONAL

NOTIFICATION RELATIVE  
A LA PRESENTATION OU A LA TRANSMISSION  
DU DOCUMENT DE PRIORITE

(instruction administrative 411 du PCT)

Destinataire:

LE GUEN, Gérard  
Cabinet Lavoix  
2, place d'Estienne d'Orves  
F-75441 Paris Cedex 09  
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 01 octobre 1998 (01.10.98)	<b>NOTIFICATION IMPORTANTE</b>
Référence du dossier du déposant ou du mandataire BET 98/0571	
Demande internationale no PCT/FR98/01862	
Date de publication internationale (jour/mois/année) Pas encore publiée	
Date du dépôt international (jour/mois/année) 27 août 1998 (27.08.98)	
Date de priorité (jour/mois/année) 27 août 1997 (27.08.97)	
Déposant RHODIA CHIMIE etc	

1. La date de réception (sauf lorsque les lettres "NR" figurent dans la colonne de droite) par le Bureau international du ou des documents de priorité correspondant à la ou aux demandes énumérées ci-après est notifiée au déposant. Sauf indication contraire consistant en un astérisque figurant à côté d'une date de réception, ou les lettres "NR", dans la colonne de droite, le document de priorité en question a été présenté ou transmis au Bureau international d'une manière conforme à la règle 17.1.a) ou b).
2. Ce formulaire met à jour et remplace toute notification relative à la présentation ou à la transmission du document de priorité qui a été envoyée précédemment.
3. Un **astérisque(\*)** figurant à côté d'une date de réception dans la colonne de droite signale un document de priorité présenté ou transmis au Bureau international mais de manière non conforme à la règle 17.1.a) ou b). Dans ce cas, **l'attention du déposant est appelée** sur la règle 17.1.c) qui stipule qu'aucun office désigné ne peut décider de ne pas tenir compte de la revendication de priorité avant d'avoir donné au déposant la possibilité de remettre le document de priorité dans un délai raisonnable en l'espèce.
4. Les **lettres "NR"** figurant dans la colonne de droite signalent un document de priorité que le Bureau international n'a pas reçu ou que le déposant n'a pas demandé à l'office récepteur de préparer et de transmettre au Bureau international, conformément à la règle 17.1.a) ou b), respectivement. Dans ce cas, **l'attention du déposant est appelée** sur la règle 17.1.c) qui stipule qu'aucun office désigné ne peut décider de ne pas tenir compte de la revendication de priorité avant d'avoir donné au déposant la possibilité de remettre le document de priorité dans un délai raisonnable en l'espèce.

<u>Date de priorité</u>	<u>Demande de priorité n°</u>	<u>Pays, office régional ou office récepteur selon le PCT</u>	<u>Date de réception du document de priorité</u>
27 août 1997 (27.08.97)	97/10716	FR	28 sept 1998 (28.09.98)
27 août 1997 (27.08.97)	97/10717	FR	28 sept 1998 (28.09.98)
07 nove 1997 (07.11.97)	97/14059	FR	28 sept 1998 (28.09.98)

Bureau international de l'OMPI  
34, chemin des Colombettes  
1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur (41-22) 740.14.35

Formulaire PCT/IB/304 (juillet 1998)

Fonctionnaire autorisé:

Aino Metcalfe

no de téléphone (41-22) 338.83.38

002262024

PCT

REQUETE

Le soussigné requiert que la présente demande internationale soit traitée conformément au Traité de coopération en matière de brevets.

Réservé à l'office récepteur

Demande internationale n°

Date du dépôt international

Nom de l'office récepteur et "Demande internationale PCT"

Référence du dossier du déposant ou du mandataire (facultatif)  
(12 caractères au maximum)

BET 98/0571

Cadre n° I TITRE DE L'INVENTION "Procédé de masquage en émulsion de polyiso-  
cyanates".

Cadre n° II DEPOSANT

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

RHODIA CHIMIE  
25, quai Paul Doumer  
92408 COURBEVOIE CEDEX France

☐ Cette personne est aussi inventeur.

n° de téléphone

01 47 68 05 42

n° de télécopieur

01 47 68 16 56

n° de téléimprimeur

Nationalité (nom de l'Etat) :

FR

Domicile (nom de l'Etat) :

FR

Cette personne est  
déposant pour :

☐ tous les Etats  
désignés

☒ tous les Etats désignés sauf  
les Etats-Unis d'Amérique

☐ les Etats-Unis d'Amérique  
seulement

☐ les Etats indiqués dans  
le cadre supplémentaire

Cadre n° III AUTRE(S) DEPOSANT(S) OU (AUTRE(S)) INVENTEUR(S)

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

BERNARD Jean-Marie  
Route du Large  
Saint-Laurent d'Agny  
69440 MORNANT France

Cette personne est :

☐ déposant seulement

☒ déposant et inventeur

☐ inventeur seulement  
(Si cette case est cochée,  
ne pas remplir la suite.)

Nationalité (nom de l'Etat) :

FR

Domicile (nom de l'Etat) :

FR

Cette personne est  
déposant pour :

☐ tous les Etats  
désignés

☐ tous les Etats désignés sauf  
les Etats-Unis d'Amérique

☒ les Etats-Unis d'Amérique  
seulement

☐ les Etats indiqués dans  
le cadre supplémentaire

☐ D'autres déposants ou inventeurs sont indiqués sur une feuille annexe.

Cadre n° IV MANDATAIRE OU REPRESENTANT COMMUN; OU ADRESSE POUR LA CORRESPONDANCE

La personne dont l'identité est donnée ci-dessous est/ a été désignée pour agir au nom du ou des déposants auprès des autorités internationales compétentes, comme:

☒ mandataire

☐ représentant commun

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays.)

LE GUEN Gérard  
c/o CABINET LAVOIX  
2, Place d'Estienne d'Orves  
75441 - PARIS CEDEX 09 France

n° de téléphone

01 48 74 92 22

n° de télécopieur

01 48 74 54 56

n° de téléimprimeur

660 651 F

☐ Adresse pour la correspondance : cocher cette case lorsque aucun mandataire ni représentant commun n'est/n'a été désigné et que l'espace ci-dessus est utilisé pour indiquer une adresse spéciale à laquelle la correspondance doit être envoyée.

## Suite du cadre n° III AUTRE(S) DEPOSANT(S) OU (AUTRE(S)) INVENTEUR(S)

*Si aucun des sous-cadres suivants n'est utilisé, cette feuille ne doit pas être incluse dans la requête.*

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom: pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

CORBET Jean-Pierre  
7 Impasse des Pêcheries  
78230 LE PECQ France

Cette personne est :

- ☐ déposant seulement  
☒ déposant et inventeur  
☐ inventeur seulement  
(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)

Nationalité (nom de l'Etat) :  
FR

Domicile (nom de l'Etat) :  
FR

Cette personne est  
déposant pour :

- ☐ tous les Etats  
désignés ☐ tous les Etats désignés sauf  
les Etats-Unis d'Amérique ☒ les Etats-Unis d'Amérique  
seulement ☐ les Etats indiqués dans  
le cadre supplémentaire

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom: pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

NABAVI Minou  
6, Place Denfert Rochereau  
75014 PARIS France

Cette personne est :

- ☐ déposant seulement  
☒ déposant et inventeur  
☐ inventeur seulement  
(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)

Nationalité (nom de l'Etat) :  
FR

Domicile (nom de l'Etat) :  
FR

Cette personne est  
déposant pour :

- ☐ tous les Etats  
désignés ☐ tous les Etats désignés sauf  
les Etats-Unis d'Amérique ☒ les Etats-Unis d'Amérique  
seulement ☐ les Etats indiqués dans  
le cadre supplémentaire

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom: pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

GALY-JAMMOU Philippe  
15, rue des Archers  
69002 LYON France

Cette personne est :

- ☐ déposant seulement  
☒ déposant et inventeur  
☐ inventeur seulement  
(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)

Nationalité (nom de l'Etat) :  
FR

Domicile (nom de l'Etat) :  
FR

Cette personne est  
déposant pour :

- ☐ tous les Etats  
désignés ☐ tous les Etats désignés sauf  
les Etats-Unis d'Amérique ☒ les Etats-Unis d'Amérique  
seulement ☐ les Etats indiqués dans  
le cadre supplémentaire

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom: pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

REVELANT Denis  
4, rue Bossuet  
69740 GENAS France

Cette personne est :

- ☐ déposant seulement  
☒ déposant et inventeur  
☐ inventeur seulement  
(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)

Nationalité (nom de l'Etat) :  
FR

Domicile (nom de l'Etat) :  
FR

Cette personne est  
déposant pour :

- ☐ tous les Etats  
désignés ☐ tous les Etats désignés sauf  
les Etats-Unis d'Amérique ☒ les Etats-Unis d'Amérique  
seulement ☐ les Etats indiqués dans  
le cadre supplémentaire

☐ D'autres déposants ou inventeurs sont indiqués sur une autre feuille annexe.

**Cadre n° V DESIGNATION D'ETATS**

Les désignations suivantes sont faites conformément à la règle 4.9.a) (cocher les cases appropriées; une au moins doit l'être) :

**Brevet régional**

- ☒ **AP Brevet ARIPO** : GH Ghana, GM Gambie, KE Kenya, LS Lesotho, MW Malawi, SD Soudan, SZ Swaziland, UG Ouganda, ZW Zimbabwe et tout autre Etat qui est un Etat contractant du Protocole de Harare et du PCT
- ☒ **EA Brevet eurasien** : AM Arménie, AZ Azerbaïdjan, BY Bélarus, KG Kirghizistan, KZ Kazakhstan, MD République de Moldova, RU Fédération de Russie, TJ Tadjikistan, TM Turkménistan et tout autre Etat qui est un Etat contractant de la Convention sur le brevet eurasien et du PCT
- ☒ **EP Brevet européen** : AT Autriche, BE Belgique, CH et LI Suisse et Liechtenstein, CY Chypre, DE Allemagne, DK Danemark, ES Espagne, FI Finlande, FR France, GB Royaume-Uni, GR Grèce, IE Irlande, IT Italie, LU Luxembourg, MC Monaco, NL Pays-Bas, PT Portugal, SE Suède et tout autre Etat qui est un Etat contractant de la Convention sur le brevet européen et du PCT
- ☒ **OA Brevet OAPI** : BF Burkina Faso, BJ Bénin, CF République centrafricaine, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroun, GA Gabon, GN Guinée, ML Mali, MR Mauritanie, NE Niger, SN Sénégal, TD Tchad, TG Togo et tout autre Etat qui est un Etat membre de l'OAPI et un Etat contractant du PCT (si une autre forme de protection ou de traitement est souhaitée, le préciser sur la ligne pointillée) GW Guinée Bissau

**Brevet national** (si une autre forme de protection ou de traitement est souhaitée, le préciser sur la ligne pointillée):

- |   |  |
|---|--|
| <input checked="" type="checkbox"/> AL Albanie                                    | <input checked="" type="checkbox"/> LS Lesotho                               |
| <input checked="" type="checkbox"/> AM Arménie                                    | <input checked="" type="checkbox"/> LT Lituanie                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> AT Autriche                                   | <input checked="" type="checkbox"/> LU Luxembourg                            |
| <input checked="" type="checkbox"/> AU Australie                                  | <input checked="" type="checkbox"/> LV Lettonie                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> AZ Azerbaïdjan                                | <input checked="" type="checkbox"/> MD République de Moldova                 |
| <input checked="" type="checkbox"/> BA Bosnie-Herzégovine                         | <input checked="" type="checkbox"/> MG Madagascar                            |
| <input checked="" type="checkbox"/> BB Barbade                                    | <input checked="" type="checkbox"/> MK Ex-République yougoslave de Macédoine |
| <input checked="" type="checkbox"/> BG Bulgarie                                   | <input checked="" type="checkbox"/> MN Mongolie                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> BR Brésil                                     | <input checked="" type="checkbox"/> MW Malawi                                |
| <input checked="" type="checkbox"/> BY Bélarus                                    | <input checked="" type="checkbox"/> MX Mexique                               |
| <input checked="" type="checkbox"/> CA Canada                                     | <input checked="" type="checkbox"/> NO Norvège                               |
| <input checked="" type="checkbox"/> CH et LI Suisse et Liechtenstein              | <input checked="" type="checkbox"/> NZ Nouvelle-Zélande                      |
| <input checked="" type="checkbox"/> CN Chine                                      | <input checked="" type="checkbox"/> PL Pologne                               |
| <input checked="" type="checkbox"/> CU Cuba                                       | <input checked="" type="checkbox"/> PT Portugal                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> CZ République tchèque                         | <input checked="" type="checkbox"/> RO Roumanie                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> DE Allemagne                                  | <input checked="" type="checkbox"/> RU Fédération de Russie                  |
| <input checked="" type="checkbox"/> DK Danemark                                   | <input checked="" type="checkbox"/> SD Soudan                                |
| <input checked="" type="checkbox"/> EE Estonie                                    | <input checked="" type="checkbox"/> SE Suède                                 |
| <input checked="" type="checkbox"/> ES Espagne                                    | <input checked="" type="checkbox"/> SG Singapour                             |
| <input checked="" type="checkbox"/> FI Finlande                                   | <input checked="" type="checkbox"/> SI Slovénie                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> GB Royaume-Uni                                | <input checked="" type="checkbox"/> SK Slovaquie                             |
| <input checked="" type="checkbox"/> GE Géorgie                                    | <input checked="" type="checkbox"/> SL Sierra Leone                          |
| <input checked="" type="checkbox"/> GH Ghana                                      | <input checked="" type="checkbox"/> TJ Tadjikistan                           |
| <input checked="" type="checkbox"/> GM Gambie                                     | <input checked="" type="checkbox"/> TM Turkménistan                          |
| <input checked="" type="checkbox"/> GW Guinée-Bissau                              | <input checked="" type="checkbox"/> TR Turquie                               |
| <input checked="" type="checkbox"/> HR Croatie                                    | <input checked="" type="checkbox"/> TT Trinité-et-Tobago                     |
| <input checked="" type="checkbox"/> HU Hongrie                                    | <input checked="" type="checkbox"/> UA Ukraine                               |
| <input checked="" type="checkbox"/> ID Indonésie                                  | <input checked="" type="checkbox"/> UG Ouganda                               |
| <input checked="" type="checkbox"/> IL Israël                                     | <input checked="" type="checkbox"/> US Etats-Unis d'Amérique                 |
| <input checked="" type="checkbox"/> IS Islande                                    | <input checked="" type="checkbox"/> UZ Ouzbékistan                           |
| <input checked="" type="checkbox"/> JP Japon                                      | <input checked="" type="checkbox"/> VN Viet Nam                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> KE Kenya                                      | <input checked="" type="checkbox"/> YU Yougoslavie                           |
| <input checked="" type="checkbox"/> KG Kirghizistan                               | <input checked="" type="checkbox"/> ZW Zimbabwe                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> KP République populaire démocratique de Corée |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> KR République de Corée                        |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> KZ Kazakhstan                                 |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> LC Sainte-Lucie                               |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> LK Sri Lanka                                  |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> LR Libéria                                    |  |

Cases réservées pour la désignation (aux fins d'un brevet national) d'Etats qui sont devenus parties au PCT après la publication de la présente feuille :

- ☐ .....
- ☐ .....

**Déclaration concernant les désignations de précaution** : outre les désignations faites ci-dessus, le déposant fait aussi conformément à la règle 4.9.b) toutes les désignations qui seraient autorisées en vertu du PCT, à l'exception de toute désignation indiquée dans le cadre supplémentaire comme étant exclue de la portée de cette déclaration. Le déposant déclare que ces désignations additionnelles sont faites sous réserve de confirmation et que toute désignation qui n'est pas confirmée avant l'expiration d'un délai de 15 mois à compter de la date de priorité doit être considérée comme retirée par le déposant à l'expiration de ce délai. (Pour confirmer une désignation, il faut déposer une déclaration contenant la désignation en question et payer les taxes de désignation et de confirmation. La confirmation doit parvenir à l'office récepteur dans le délai de 15 mois.)

Cadre n° VI REVENDEICATION DE PRIORITE			<input type="checkbox"/> D'autres revendications de priorité sont indiquées dans le cadre supplémentaire.		
Date de dépôt de la demande antérieure (jour/mois/année)	Numéro de la demande antérieure	Lorsque la demande antérieure est une :			
		demande nationale : pays	demande régionale : * office régional	demande internationale : office récepteur	
(1) 27/08/97	97 10 716	FRANCE			
(2) 27/08/97	97 10 717	FRANCE			
(3) 07/11/97	97 14 059	FRANCE			

L'office récepteur est prié de préparer et de transmettre au Bureau international une copie certifiée conforme de la ou des demandes antérieures (seulement si la demande antérieure a été déposée auprès de l'office qui, aux fins de la présente demande internationale, est l'office récepteur) indiquées ci-dessus au(x) point(s) : \_\_\_\_\_

\* Si la demande antérieure est une demande ARIPO, il est obligatoire d'indiquer dans le cadre supplémentaire au moins un pays partie à la Convention de Paris pour la protection de la propriété industrielle pour lequel cette demande antérieure a été déposée (règle 4.10.b)iii). Voir le cadre supplémentaire.

Cadre n° VII ADMINISTRATION CHARGÉE DE LA RECHERCHE INTERNATIONALE															
Choix de l'administration chargée de la recherche internationale (ISA) (si plusieurs administrations chargées de la recherche internationale sont compétentes pour procéder à la recherche internationale, indiquer l'administration choisie; le code à deux lettres peut être utilisé) : ISA /	Demande d'utilisation des résultats d'une recherche antérieure; mention de cette recherche (si une recherche antérieure a été effectuée par l'administration chargée de la recherche internationale ou demandée à cette dernière) : <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 30%;">Date (jour/mois/année)</th> <th style="width: 30%;">Numéro</th> <th style="width: 40%;">Pays (ou office régional)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>27/08/97</td> <td>97 10 716</td> <td>FRANCE</td> </tr> <tr> <td>27/08/97</td> <td>97 10 717</td> <td>FRANCE</td> </tr> <tr> <td>07/11/97</td> <td>97 14 059</td> <td>FRANCE</td> </tr> </tbody> </table>			Date (jour/mois/année)	Numéro	Pays (ou office régional)	27/08/97	97 10 716	FRANCE	27/08/97	97 10 717	FRANCE	07/11/97	97 14 059	FRANCE
Date (jour/mois/année)	Numéro	Pays (ou office régional)													
27/08/97	97 10 716	FRANCE													
27/08/97	97 10 717	FRANCE													
07/11/97	97 14 059	FRANCE													

Cadre n° VIII BORDEREAU; LANGUE DE DEPOT	
La présente demande internationale contient le nombre de feuilles suivant :  requête : 4 description (sauf partie réservée au listage des séquences) : 46 revendications : 10 abrégé : 1 dessins : 2 partie de la description réservée au listage des séquences : _____  Nombre total de feuilles : 63	Le ou les éléments cochés ci-après sont joints à la présente demande internationale : 1. <input checked="" type="checkbox"/> feuille de calcul des taxes 2. <input type="checkbox"/> pouvoir distinct signé 3. <input type="checkbox"/> copie du pouvoir général; numéro de référence, le cas échéant : 4. <input type="checkbox"/> explication de l'absence d'une signature 5. <input type="checkbox"/> document(s) de priorité indiqué(s) dans le cadre n° VI au(x) point(s) : 6. <input type="checkbox"/> traduction de la demande internationale en (langue) : 7. <input type="checkbox"/> indications séparées concernant des micro-organismes ou autre matériel biologique déposés 8. <input type="checkbox"/> listage des séquences de nucléotides ou d'acides aminés sous forme déchiffrable par ordinateur 9. <input checked="" type="checkbox"/> autres éléments (préciser) :
Figure des dessins qui doit accompagner l'abrégé :	Langue de dépôt de la demande internationale : Français

Cadre n° IX SIGNATURE DU DEPOSANT OU DU MANDATAIRE	
A côté de chaque signature, indiquer le nom du signataire et, si cela n'apparaît pas clairement à la lecture de la requête, à quel titre l'intéressé signe.	
LE GUEN Gérard MONCHENY Michel OBOLENSKY Michel c/o CABINET LAVOIX, 2, Place d'Estienne d'Orves 75441 PARIS CEDEX 09 France	PARIS, le 27 août 1998 L'Un des Mandataires MONCHENY Michel

Réservé à l'office récepteur	
1. Date effective de réception des pièces supposées constituer la demande internationale :  3. Date effective de réception, rectifiée en raison de la réception ultérieure, mais dans les délais, de documents ou de dessins complétant ce qui est supposé constituer la demande internationale :  4. Date de réception, dans les délais, des corrections demandées selon l'article 11.2) du PCT :	2. Dessins : <input type="checkbox"/> reçus :  <input type="checkbox"/> non reçus :
5. Administration chargée de la recherche internationale (si plusieurs sont compétentes) : ISA /	6. <input type="checkbox"/> Transmission de la copie de recherche différée jusqu'au paiement de la taxe de recherche.

Réservé au Bureau international	
Date de réception de l'exemplaire original par le Bureau international :	



# TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

## PCT

### RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)


Référence du dossier du déposant ou du mandataire BET 98/0571	<b>POUR SUITE A DONNER</b> voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR98/01862	Date du dépôt international (jour/mois/année) 27/08/1998	Date de priorité (jour/mois/année) 27/08/1997
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C08G18/70		
Déposant RHODIA CHIMIE et al.		

1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
2. Ce RAPPORT comprend 7 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.
  - ☒ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent 11 feuilles.

3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:

- I ☒ Base du rapport
- II ☐ Priorité
- III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV ☐ Absence d'unité de l'invention
- V ☒ Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI ☒ Certains documents cités
- VII ☐ Irrégularités dans la demande internationale
- VIII ☒ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 09/03/1999	Date d'achèvement du présent rapport 14. 12. 99
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé  Idez, C  N° de téléphone +49 89 2399 8665



**RAPPORT D'EXAMEN  
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR98/01862

**I. Base du rapport**

1. Ce rapport a été rédigé sur la base des éléments ci-après (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées, dans le présent rapport, comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications.*) :

**Description, pages:**

1-46                      version initiale

**Revendications, N°:**

48-57                      version initiale

1-45                      reçue(s) le                      15/11/1999    avec la lettre du                      10/11/1999

**Dessins, feuilles:**

1/2,2/2                      version initiale

2. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- ☐ de la description,    pages :  
☐ des revendications, n°s :  
☐ des dessins,            feuilles :

3. ☒ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

**voir feuille séparée**

4. Observations complémentaires, le cas échéant :

**RAPPORT D'EXAMEN  
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR98/01862

**V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

**1. Déclaration**

Nouveauté	Oui : Revendications 6-13, 16-20, 22-28, 34, 39-40, 42-45
	Non : Revendications 1-5, 14-15, 21, 29-33, 35-38, 41, 48-57
Activité inventive	Oui : Revendications
	Non : Revendications 6-13, 16-20, 22-28, 34, 39-40, 42-45
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-45, 48-57
	Non : Revendications

**2. Citations et explications**

**voir feuille séparée**

**VI. Certain documents cités**

**1. Certains documents publiés (règle 70.10)**

et / ou

**2. Divulgations non écrites (règle 70.9)**

**voir feuille séparée**

**VIII. Observations relatives à la demande internationale**

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :

**voir feuille séparée**

## RAPPORT D'EXAMEN

Demande internationale n° PCT/FR98/01862

## PRELIMINAIRE INTERNATIONAL - FEUILLE SEPARÉE

---

### 1) Concernant le point I.3:

1.1) L'objet de la revendication 46 soumise avec la lettre du 10.11.99 ne remplit pas les conditions requises à l'Article 34(2b) pour les raisons suivantes:

1.1.1) Il n'y a pas de support dans la demande telle que déposée pour la caractéristique selon laquelle un tensioactif anionique comportant un fragment de chaîne polyéthylène glycol ou polypropylène glycol puisse être lié au polyisocyanate.

1.1.2) Aucune base pour le "disclaimer" (c.a.d l'indication selon laquelle le tensioactif ayant une fonction anionique et un fragment de chaîne polyéthylèneglycol ou polypropylène glycol d' au moins une unité éthylènyloxyle ou propylènyloxyle ne présente pas de groupes sulfate quand le diamètre des particules est inférieur à 5 microns) introduit par la Demanderesse ne peut être trouvée ni dans le document D3 ni dans la demande telle que déposée.

1.2) Dans la mesure où les revendications 47 à 61 dépendent de la revendication 46, elles ne remplissent pas les conditions requises à l'Article 34(2b).

1.3) En conséquence le présent rapport est basé sur les revendications 1 à 45 et sur les revendications 48 à 57 telles que déposées initialement.

### 2) Concernant le point V:

2.1) Il est fait référence aux documents suivants:

D1 = WO-A-97/12924

D2 = EP-A-566953

D3 = WO-A-94/22935

D4 = EP-A-524511

D5 = FR-A-2481293

2.2) Il convient de noter que les revendications 29 à 41 concernent simplement l'utilisation d'un tensio-actif lors de la production d'émulsion aqueuses de polyisocyanates bloqués. Il convient également de noter que les revendications 48 à 55 ont pour objet une composition comprenant une émulsion de polyisocyanate masqué et un tensio actif.

2.3) D1 décrit des émulsions aqueuses de polyisocyanate bloqué comprenant un agent tensio-actif. Ces compositions sont également utilisées dans la fabrication de compositions de revêtements comprenant des composés polyols ( voir D1, exemple 1, 2, 3, 4; page 4, ligne 1 à page 15, ligne 1; page 5, lignes 2-5) . D1 est donc considéré comme détruisant la nouveauté des revendications 48 à 55. ( Art.33(2)).

2.4) D2 décrit des compositions comprenant une émulsion aqueuse d'un polyisocyanate bloqué , un polyol, un tensio-actif. Ces compositions sont utilisées pour la fabrication de revêtements ayant une épaisseur de l'ordre de 35 micromètres par chauffage à une température de l'ordre de 165°C ( voir D2, exemples 1,2, 6, 7, 9). D2 est donc considéré comme détruisant la nouveauté des revendications 48, 49, 51, 52, 54, 55, 56, 57. (Art.33(2)).

2.5) D3 décrit l'utilisation de tensioactifs anioniques dans la fabrication d'émulsions aqueuses de polyisocyanates bloqués ainsi que les compositions contenant ces émulsions aqueuses ( voir D3, page 2, ligne 9 à page 5, lignes 19; page 6, lignes 1-16; page 9, lignes 25-34; exemples 1-7). D3 est donc considéré comme détruisant la nouveauté des revendications 29,31-33, 35-38, 41 48, 49, 50, 51, 53-55. (Art.33(2)).

2.6) D5 décrit l'utilisation de tensioactifs anioniques ayant chaînes polyethers ( oxyde d'éthylène) dans la fabrication d'émulsions aqueuses de polyisocyanates masqués ainsi que des compositions de revêtements contenant les émulsions obtenues. ( voir D5, revendications 1 à 8; exemples 1-2, 6, exemple 7; page 5, lignes 3-34). D5 est donc considéré comme détruisant la nouveauté des revendications 29-32, 35-38, 41, 48-51, 54-55. (Art.33(2)).

2.7) D4 décrit un procédé de préparation d'émulsion aqueuses de

polyisocyanates masqués comprenant l'addition d'une composition de polyisocyanate dans une dispersion aqueuse d'un agent bloquant (oxime) (voir exemple 3).

Il apparaît au vu de la préparation de la composition de polyisocyanate utilisé (rapport polyisocyanate / composé monofonctionnel; voir exemple 1 de D4) dans l'exemple 3, que cette composition contient en fait le produit de réaction du polyisocyanate (MDI) avec un polyethermonofonctionnel (introduction de groupes hydrophiles dans le polyisocyanate) et le polyisocyanate (MDI) n'ayant pas réagi. Le produit de réaction du polyisocyanate avec le polyéther favorise la dispersion du polyisocyanate dans la phase aqueuse. D4 décrit également des compositions de revêtements comprenant ces émulsions et un polyol (voir D4, page 5, lignes 41-58; revendication 9). D4 est donc considéré comme détruisant la nouveauté des revendications 1-5, 14, 15, 21, 48, 49, 51. (Art.33(2)).

D4 enseigne également la possibilité d'utiliser des réactifs ayant des groupes anioniques pour modifier les polyisocyanates et les rendre dispersables dans l'eau. Il est également possible d'utiliser des émulsifiants externes. (voir page 3, ligne 19 à page 4, ligne 27 page 4, lignes 21-22).

2.6) L'objet des revendications 6-13, 16-20, 22-28, 34, 39-40, 42-45 est considéré comme nouveau au vu de D1-D5. Il n'est pas clair présentement clair quel problème technique est résolu de manière inattendue par l'objet de ces revendications par rapport à cet art antérieur. Une activité inventive ne peut donc être reconnue pour l'objet de ces revendications. (Art.33(3)).

### 3) Concernant le point VI:

Le document WO-A-97/31960 décrit des émulsions de polyisocyanates bloqués comprenant un tensio-actif ainsi que l'utilisation de compositions les contenant pour la fabrication de revêtements.

### 4) Concernant le point VIII:

4.1) Les revendications 28 et 33 ne sont pas claires dans la mesure où le contre-

cation n'est pas indiqué. (Art.6).

4.2) Il n'est pas clair où le support peut être trouvé pour les revendications 2, 13, 35, 41 et 50 dans la description. (Art.6).

4.3) L'indication de caractéristiques préférées dans les revendications n'a absolument aucun effet limitatif. Ces caractéristiques sont donc superflues et doivent être supprimées des revendications où elles apparaissent afin de les rendre concises. (Art.6).

4.4) D'après la description il apparaît que le tensio-actif peut en fait réagir avec le polyisocyanate. Dans ce cas aucune différence ne peut être faite entre l'agent de masquage et le tensio-actif. Cela rend les revendications 1-41 peu claires. Il apparaît donc nécessaire de définir structurellement "l'agent de masquage" **et** le tensio-actif. (Art.6).

4.5) Dans la revendication 10 il n'est pas clair comment la **masse** des particules en émulsion peut être déterminée. (Art.6).

4.6) L'indication du paramètre  $d_{90}$  sans indiquer la méthode selon ce paramètre doit être déterminé rend les revendications où ce paramètre apparaît peu clair. (Art.6).

4.7) L'expression "à l'exclusion des lactames" dans la revendication 5 rend cette revendication peu claire. (Art.6).

4.8) Comme la demanderesse la indiqué dans la description, les compositions obtenues ont un comportement non-Newtonien. L'indication de valeurs de viscosité pour ces compositions sans indiquer comme elles ont été mesurées ( par ex.cisaillement) est totalement dépourvue de signification. Cela rend la revendication 49 peu claire. (Art.6).

**REVENDEICATIONS MODIFIEES en réponse à l'Opinion Ecrite**

1. Procédé de synthèse en émulsion de (poly)isocyanates masqués comprenant l'étape consistant à :

a) mettre en contact une composition isocyanate présentant des fonctions isocyanate libre avec, au moins un agent masquant A en présence d'un tensioactif B et d'une phase aqueuse, ladite composition isocyanate étant ajoutée progressivement à au moins une partie de la phase aqueuse et au moins une partie de l'agent de masquage.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite composition présentant une fonction isocyanate comporte en moyenne 1 à 5 fonctions isocyanates par molécule porteuse de fonction(s) isocyanate(s).

3. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que ladite composition présentant une fonction isocyanate comporte en moyenne 4/3 à 4 fonctions isocyanates par molécule porteuse de fonction(s) isocyanate(s).

4. Procédé selon les revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que ledit agent masquant présente au moins un hydrogène mobile.

5. Procédé selon les revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que ledit agent masquant présente au moins un hydrogène mobile et par le fait que le pKa des hydrogènes réactif est au moins égal à 4, avantageusement à 5, de préférence à 6 et par le fait que ledit pKa est au plus égal à 14, avantageusement à 13, de préférence à 12, et de manière plus préférée à 10, à l'exclusion des lactames.

6. Procédé selon les revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que le pH de la phase aqueuse est maintenu pendant la durée de la réaction à une valeur au plus égale à 12, avantageusement à 11, de préférence à 10.



7. Procédé selon les revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que le pH de la phase aqueuse est maintenu pendant la durée de la réaction à une valeur au moins égale à la valeur ( $pK_a - 2$ ), avantageusement au moins égale à la valeur ( $pK_a - 1$ ), de préférence au moins égale à la valeur du  $pK_a$  du, ou d'un des, agent(s) masquant(s).
8. Procédé selon les revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que la réaction est menée à une température au plus égale à la température de point de trouble du tensioactif ou du mélange de tensioactifs utilisé.
9. Procédé selon les revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que la dite composition présentant une fonction isocyanate comporte un solvant, y compris un mélange de solvant.
10. Procédé selon les revendications 1 à 9, caractérisé par le fait que la mise en contact est faite sous agitation au moyen d'un dispositif mélangeur dans des conditions assurant que 90 % en masse, avantageusement 95 % en masse des particules soient d'une taille comprise entre 0,005 et 50 micromètres.
11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait que l'agitation est menée au moyen d'un mélangeur broyeur.
12. Procédé selon les revendications 1 à 11, caractérisé par le fait que le mélange réactionnel est soumis à une recirculation.
13. Procédé selon les revendications 1 à 12, caractérisé par le fait que le mélange réactionnel est soumis à une recirculation au cours de laquelle le mélange réactionnel est soumis à l'action d'un mélangeur broyeur.
14. Procédé selon les revendications 1 à 13, caractérisé par le fait que ladite mise en contact est réalisée par addition de réactif(s) à au moins une phase aqueuse et au moins une partie de(s) agent(s) masquant(s).

15. Procédé selon les revendications 1 à 14, caractérisé par le fait que ladite mise en contact est réalisée par addition de réactif(s) à un milieu contenant au moins une phase aqueuse, au moins une partie de(s) agent(s) tensioactif(s) et au moins une partie de(s) agent(s) masquant(s).

16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, comportant en outre les étapes consistant à :

b) soumettre le mélange obtenu en a) à un cisaillement (gradient de vitesse) supérieur à  $1\ 000\ s^{-1}$ , de préférence supérieur à  $20\ 000\ s^{-1}$  et inférieur à  $1\ 000\ 000\ s^{-1}$ , de préférence inférieur à  $200\ 000\ s^{-1}$  ; et

c) répéter l'étape b), éventuellement après avoir répété l'étape a) jusqu'à obtention d'une émulsion stable dont les particules présentant un diamètre de Sauter supérieur à  $0,1\ \mu m$ , de préférence  $0,2\ \mu m$  et inférieur à  $5\ \mu m$ , de préférence inférieur à  $2\ \mu m$  et une largeur de dispersion inférieure à  $5\ \mu m$ .

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'étape c) est poursuivie après la fin de l'addition de la composition isocyanate.

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que l'étape c) est effectuée par recirculation de l'émulsion obtenue à la fin de l'étape b).

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 18, caractérisé en ce que le mélange réactionnel est soumis à une recirculation dans un broyeur colloïdal.

20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que la phase aqueuse additionnée de la composition isocyanate contenant éventuellement l'agent tensioactif et/ou un solvant est soumis à un premier cisaillement (gradient de vitesse) inférieur à  $20\ 000\ s^{-1}$ , de préférence inférieur à  $10\ 000\ s^{-1}$  après mise en contact avec l'agent masquant et avant l'étape à fort cisaillement b).

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre à une température inférieure à  $50^{\circ}C$ , de préférence inférieure à  $40^{\circ}C$ .

22. Procédé selon l'une quelconque des revendication 1 à 21, caractérisé en ce que l'agent tensioactif est ajouté à la composition isocyanate en une proportion inférieure à 20 % en poids, de préférence inférieure à 10 % en poids, par rapport au poids de la composition isocyanate à masquer.

23. Procédé selon les revendications 1 à 22, caractérisé par le fait que ledit agent tensioactif est un agent présentant une fonction anionique.

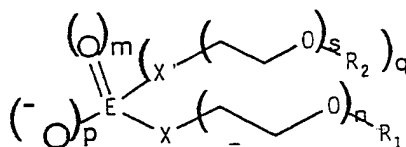
24. Procédé selon les revendications 1 à 23, caractérisé par le fait que ledit agent tensioactif est un agent anionique présentant au moins une fonction choisie parmi les sulfates ou phosphates d'aryle(s) et/ou d'alcoyle(s), les aryl- ou alcoyl--phosphonate, -phosphinate et -sulfonate.

25. Procédé selon les revendications 1 à 24, caractérisé par le fait que l'agent tensioactif est un composé comportant une fonction anionique et un fragment de chaîne polyéthylène glycol et/ou polypropylène glycol d'au moins 1, avantageusement au moins 5, de préférence d'au moins 7 unités éthylènyloxy et/ou propylènyloxy.

26. Procédé selon les revendications 1 à 25, caractérisé par le fait que ledit composé comporte une partie hydrophile formée de ladite fonction anionique, dudit fragment de chaîne polyéthylène glycol et/ou polypropylène glycol et d'une partie lipophile à base d'un radical hydrocarboné.

27. Procédé selon la revendication 26, caractérisé par le fait que ladite partie lipophile est choisie parmi les groupes alcoyles et ayles.

28. Procédé selon les revendications 1 à 27, caractérisé par le fait que l'agent tensioactif est anionique, la partie anionique répondant à la formule suivante :



où  $q$  représente zéro ou 1 ;

où  $p$  représente un entier entre 1 et 2 (intervalles fermés c'est-à-dire comprenant les bornes) ;

où  $m$  représente zéro ou un entier entre 1 et 2 (intervalles fermés c'est-à-dire comprenant les bornes) ;

où  $X$  et  $X'$ , semblables ou différents, représente un bras comportant au plus deux chaînons carbonés ;

où  $s$  est zéro ou un entier choisi entre 1 et 30 avantageusement entre 5 et 25, de préférence entre 9 et 20 (intervalles fermés c'est-à-dire comprenant les bornes) ;

où  $n$  est zéro ou un entier choisi entre 1 et 30 avantageusement entre 5 et 25, de préférence entre 9 et 20 (intervalles fermés c'est-à-dire comprenant les bornes) ;

où  $E$  est un élément choisi parmi le carbone et les éléments métalloïdes de rang atomique au moins égal à celui du phosphore et appartenant à la colonne VB ou aux chalcogènes de rang atomique au moins égal à celui du soufre ;

où  $R_1$  et  $R_2$ , semblables ou différents, représentent un radical hydrocarboné, avantageusement choisi parmi les aryles et les alcoyles éventuellement substitués.

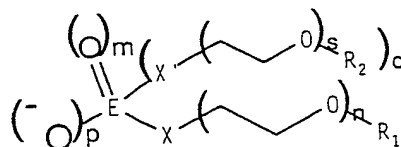
29. Utilisation d'un tensioactif ionique pour le blocage en émulsion d'isocyanates, caractérisée par le fait que ledit tensioactif comporte un composé présentant une fonction anionique et avantageusement un fragment de chaîne polyéthylène glycol et/ou polypropylène glycol d'au moins une, de préférence d'au moins 5 unités éthylènyloxy et/ou propylènyloxy.

30. Utilisation selon la revendication 29, caractérisée par le fait qu'elle comporte un composé comportant une fonction anionique et un fragment de chaîne polyéthylène glycol et/ou polypropylène glycol d'au moins 5, avantageusement d'au moins 7 unités éthylènyloxy.

31. Utilisation selon les revendications 29 et 30, caractérisée par le fait que ledit composé comporte une partie hydrophile formée de ladite fonction anionique, dudit éventuel fragment de chaîne polyéthylène glycol et d'une partie lipophile à base d'un radical hydrocarboné.

32. Utilisation selon la revendication 31, caractérisée par le fait que ladite partie lipophile est choisie parmi les groupes alcoyles et aryles.

33. Utilisation selon la revendication 32, caractérisée par le fait que la partie anionique du composé tensioactif répond à la formule I suivante :



où q représente zéro ou 1 ;

où p représente un entier entre 1 et 2 (intervalles fermés

c'est-à-dire comprenant les bornes) ;

où m représente zéro ou un entier entre 1 et 2 (intervalles fermés c'est-à-dire comprenant les bornes) ;

où X et X', semblables ou différents, représente un bras comportant au plus deux chaînons carbonés ;

où s est zéro ou un entier choisi entre 1 et 30  
avantageusement entre 5 et 25, de préférence entre 9 et 20 (intervalles fermés c'est-à-dire comprenant les bornes) ;

où n est zéro ou un entier choisi entre 1 et 30  
avantageusement entre 5 et 25, de préférence entre 9 et 20 (intervalles fermés c'est-à-dire comprenant les bornes) ;

où E est un élément choisi parmi le carbone et les éléments métalloïdes de rang atomique au moins égal à celui du phosphore et appartenant

à la colonne VB ou aux chalcogènes de rang atomique au moins égal à celui du soufre ;

où  $R_1$  et  $R_2$ , semblables ou différents, représentent un radical hydrocarboné, avantageusement choisi parmi les aryles et les alcoyles éventuellement substitués.

34. Utilisation selon les revendications 29 à 33, caractérisée par le fait que le contre cation de l'agent tensioactif est une amine, avantageusement tertiaire.

35. Utilisation selon les revendications 29 à 34, caractérisée par le fait que ladite composition présentant une fonction isocyanate comporte en moyenne 1 à 5 fonctions isocyanates par molécule porteuse de fonction(s) isocyanate(s).

36. Utilisation selon les revendications 29 à 35, caractérisée par le fait que ladite composition présentant une fonction isocyanate comporte en moyenne 4/3 à 4 fonctions isocyanates par molécule porteuse de fonction(s) isocyanate(s).

37. Utilisation selon les revendications 29 à 36, caractérisée par le fait que ledit agent masquant présente au moins un hydrogène mobile.

38. Utilisation selon les revendications 29 à 37, caractérisée par le fait que ledit agent masquant présente au moins un hydrogène mobile et par le fait que le  $pK_a$  des hydrogènes réactifs est au moins égal à 2, avantageusement à 3, de préférence à 5 et par le fait que ledit  $pK_a$  est au plus égal à 11, avantageusement à 10, de préférence à 9.

39. Utilisation selon les revendications 29 à 38, caractérisée par le fait que le pH de la phase aqueuse est maintenu pendant la durée de la réaction à une valeur au plus égale à 12, avantageusement à 11, de préférence à 10.

40. Utilisation selon les revendications 29 à 39, caractérisée par le fait que le pH de la phase aqueuse est maintenu pendant la durée de la réaction à une valeur au moins égale à la valeur ( $pK_a - 2$ ), avantageusement au moins égale à la valeur ( $pK_a - 1$ ), de préférence au moins égale à la valeur du  $pK_a$  du, ou d'un des, agent(s) masquant(s).

41. Utilisation selon les revendications 29 à 40, caractérisée par le fait que le rapport massique entre le tensioactif et les isocyanates est inférieur à 20% et supérieur à 2 %, avantageusement compris entre 4 et 10 %.

42. Installation pour la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 41, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins :

- un moyen de cisaillement, de préférence un broyeur, avantageusement un broyeur colloïdal susceptible de générer un taux de cisaillement (gradient de vitesse) supérieur à  $1\,000\text{ s}^{-1}$ , de préférence supérieur à  $20\,000\text{ s}^{-1}$  et inférieur à  $1\,000\,000\text{ s}^{-1}$ , de préférence inférieur à  $200\,000\text{ s}^{-1}$ ; et
- des moyens d'injection d'une composition isocyanate dans une phase aqueuse, et éventuellement un ou plusieurs des moyens suivants :
  - des moyens de recirculation de la phase aqueuse sous forme d'émulsion de polyisocyanate masqué ;
  - des moyens de régulation du débit d'injection de la composition isocyanate dans la phase aqueuse ;
  - des moyens d'homogénéisation de l'émulsion ;
  - des moyens de refroidissement du système ; et
  - des moyens de soutirage de l'émulsion aqueuse de polyisocyanate masqué.

43. Installation selon la revendication 42, caractérisée en ce que le moyen de cisaillement est un broyeur colloïdal.

44. Installation selon la revendication 42 ou 43, caractérisée en ce que les moyens d'injection de la composition polyisocyanate comprennent :

- un bac de prémélange du polyisocyanate avec tout ou partie du tensioactif et/ou le solvant ; et

- une conduite d'arrivée de la composition polyisocyanate au contact de l'agent masquant.

45. Installation selon l'une quelconque des revendications 42 à 44, caractérisé en ce que les moyens de recirculation comprennent une boucle de recirculation.

46. Composition comportant une émulsion de polyisocyanate(s) masqué(s), caractérisée en ce qu'elle contient un tensioactif présentant une fonction anionique et un fragment de chaîne polyéthylèneglycol et/ou polypropylèneglycol d'au moins une, de préférence d'au moins 5 unités éthylényloxy et/ou propylényloxy, ledit tensioactif étant présent sous forme libre et éventuellement sous forme liée audit polyisocyanate, sous réserve que lorsque le diamètre moyen des particules de l'émulsion est inférieur à 5  $\mu\text{m}$ , ledit tensioactif ne comporte pas de groupe sulfate.

47. Composition selon la revendication 46, comportant une émulsion de polyisocyanate(s) masqué(s), caractérisée en ce qu'elle contient au plus 50 % en poids d'eau par rapport au poids de l'émulsion.

48. Composition selon la revendication 46 ou 47, caractérisée en ce que la quantité de polyisocyanate(s) masqué(s) dans l'émulsion représente au moins 55 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

49. Composition selon l'une des revendications 46 à 48, caractérisée en ce que ladite émulsion est formée de particules présentant un diamètre de Sauter inférieur ou égal à 5  $\mu\text{m}$  et une largeur de dispersion inférieure ou égale à 5  $\mu\text{m}$ .

50. Composition selon l'une quelconque des revendications 47 à 49, caractérisée en ce qu'elle comprend moins de 10 % en poids d'agent tensioactif par rapport au poids total de l'émulsion.

51. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'agent tensioactif est tel que défini à la revendication 28.

52. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'agent tensioactif répond à la formule suivante :



- où  $p$  représente zéro ou un entier entre 1 et 2 (intervalles fermés c'est-à-dire comprenant les bornes) ;
- où  $m$  représente zéro ou un entier entre 1 et 2 (intervalles fermés c'est-à-dire comprenant les bornes) ;
- où la somme  $p + m + q$  est au plus égale à trois ;
- où la somme  $1 + p + 2m + q$  est égale à trois ou à cinq ;
- où  $X$  et  $X'$ , semblables ou différents, représentent un bras comportant au plus deux chaînons carbonés ;
- où  $n$  et  $s$ , semblables ou différents, représentent un entier choisi entre 5 et 30 avantageusement entre 5 et 25, de préférence entre 9 et 20 (intervalles fermés c'est-à-dire comprenant les bornes) ;
- où  $R_1$  et  $R_2$ , semblables ou différents, représentent un radical hydrocarboné.

53. Composition selon l'une quelconque des revendications 46 à 52, caractérisée en ce qu'elle présente une viscosité inférieure à 5 500 mPa.s à au moins 68 % d'extrait sec, à 25°C et avantageusement une viscosité inférieure à 1 000 mPa.s à au moins 60 % d'extrait sec, à 25°C.

54. Composition selon l'une des revendications 46 à 53, caractérisée par le fait qu'elle comporte en outre un catalyseur de libération avantageusement latent.

55. Composition selon l'une des revendications 46 à 54, caractérisée par le fait qu'elle comporte au moins un polyol.

56. Composition selon l'une des revendications 46 à 55, caractérisée par le fait que ledit polyol est un nanolatex dont le  $d_{80}$  est au plus égal à 1 micromètres.

57. Composition selon l'une des revendications 46 à 56, caractérisée par le fait qu'elle comporte une émulsion d'isocyanate dont le  $d_{80}$  est au plus égal à 10 micromètres.

58. Composition selon l'une des revendications 55 à 57, caractérisée par le fait que la teneur en eau est comprise entre 10 et 70% (émulsion huile dans eau).

57. Composition selon l'une des revendications 46 à 56, caractérisée par le fait qu'elle comporte une émulsion d'isocyanate dont le  $d_{80}$  est au plus égal à 10 micromètres.

58. Composition selon l'une des revendications 55 à 57, caractérisée par le fait que la teneur en eau est comprise entre 10 et 70% (émulsion huile dans eau).

59. Composition selon les revendications 46 à 58, caractérisée par le fait que la teneur en isocyanate + émulsifiant + alcool est comprise entre 30 et 70 %.

60. Procédé pour la réalisation de revêtements, caractérisé par le fait qu'il comporte les étapes suivantes :

- application de la composition selon l'une des revendications 46 à 55 sous forme d'une couche d'épaisseur comprise entre 20  $\mu\text{m}$  et 200  $\mu\text{m}$ , et
- chauffage à une température au moins égale à 80°C.

61. Revêtement, caractérisé par le fait qu'il est susceptible d'être obtenu par mise en oeuvre du procédé selon la revendication 60.